

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Polimērmateriālu institūts

Zane Grigale-Soročina

Doktora studijas programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**UV AKTIVĒTAS URETĀNAKRILĀTU
KOPOLIMERIZĀCIJAS PĀRKLĀJUMI
IZMANTOŠANAI KOSMĒTIKAS NOZARĒ**

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. habil. sc. ing.*
MĀRTIŅŠ KALNIŅŠ

RTU Izdevniecība
Rīga 2021

PATEICĪBA

Visdziļākā pateicība manam zinātniskajam vadītājam profesoram Mārtiņam Kalniņam par pacietību un ieguldīto milzīgo darbu! Paldies, ka Jūs vadījāt mani visa darba izstrādes laikā! Paldies par Jūsu ieteikumiem, zinātnisko interesi izpētīt un izprast mūsu sistēmas līdz maksimālajai iespējamajai pakāpei! Paldies par Jūsu morālo atbalstu un motivāciju darba izstrādes laikā! Bez Jūsu atbalsta nebūtu šī promocijas darba! Liels Jums paldies par visu!

Izsaku visdziļāko pateicību Veltai Tupureinai par uzmundrinājumu, padomiem un atbalstu promocijas darba tapšanā. Zināšanas un pieredze, ko es ieguvu no Tupureinas kundzes ir neaptverama vērtība. Liels paldies profesorei Skaidrītei Reihmanei par uzmundrinājumu un iedrošinājumu!

Vēlos pateikties kolēģiem no *Kinetics Nail Systems* par zinātniskajām diskusijām un praktiskajiem padomiem. Paldies Polimērmateriālu un Tehniskās fizikas institūta darbiniekiem par pretimnākšanu un palīdzību testu veikšanā.

Vissirsnīgākais paldies manai ģimenei: vīram, vecākiem, vīra vecākiem, maniem bērniem, kas bija klāt promocijas izstrādes procesā, atbalstīja, uzmundrināja mani un ļāva man vakarus un brīvdienas veltīt promocijas darba izstrādei!

Zane Grigale-Soročina

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā pētītas uretāna diakrilātu un monoakrilātu kompozīcijas, kas cietējot kosmētisko laku prasībām atbilstoša UV aktivētas kopolimerizācijas procesa apstākļos veido šķērssaistītas struktūras pārklājumus ar augstiem stiprības-deformācijas, virsmas cietības, virsmas gaismas atstarošanas spējas, adhēzijas saistības un citiem rādītājiem.

Darba literatūras apskatā apkopota informācijas par dabīgo nagu pārklājumu veidiem un to sastāvos ieejošajām pamat komponentēm. Raksturoti sistēmā ieejošo pamat komponentu izvēles ierobežojumi. Aprakstīta apstākļu un komponentu ietekme uz dabīgo nagu.

Darba metodiskajā daļā raksturoti pētījumā izmantotie materiāli. Aprakstīta kompozīciju iegūšanas procesa gaita. Aprakstītas izmantotās pētīšanas metodes: nepolimerizētu kompozīciju reoloģisko īpašību raksturošana, polimerizācijas procesa diferenciālā termiskā analīze, polimerizācijas dziļuma noteikšana, polimerizētu sistēmu šķērssaistītās daļas satura noteikšana, sacietējušu pārklājumu stiprības-deformācijas rādītāju noteikšana stiepē, pārklājumu virsmas cietības, virsmas spīduma un virsmas nodilumizturības noteikšana, pārklājumu adhēzijas saistības un tās noturības novērtēšana, pārklājumu saistības pētījumi *in-vitro* un *in-vivo* uz dabīgajiem nagiem, pigmentētu pārklājumu spektroskopiskā analīze un krāsas nemainības novērtējums, pārklājumu sastāvu salīdzināšana saistībā ar to funkcionalitāti un ietekmi uz cilvēku veselību.

Darba eksperimentālajā daļā ir izstrādātas komponentu izvēles, kompozītsistēmu veidošanas un atbilstošo pārklājumu iegūšanas metodoloģijas. Izstrādāta metodoloģija iegūstamo pārklājumu struktūras un īpašību kopuma novērtēšanai. Izpētīta atsevišķu kosmētisko pārklājumu veidošanai piemērotu uretāndiakrilātu un monoakrilātu ķīmiskās dabas un to satura attiecību ietekme uz UV aktivētas kopolimerizācijas procesā veidojošos šķērssaistīto struktūru rādītājiem un atbilstošiem pārklājuma īpašību rādītājiem. Novērtēta atsevišķu piedevu ietekme uz šķērssaistīto pārklājumu īpašībām, to adhēzijas saistību ar pārklājamo virsmu un noturību pārklājuma noņemšanas procesā.

Izstrādāta UV starojumā cietējošo pārklājumu rūpnieciskā izstrādes shēma.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 141 pp. Darbs satur 107 attēlus, 32 tabulas, 15 formulas un tajā izmantoti 197 literatūras avoti.

ANNOTATION

Compositions of urethane diacrylates and monoacrylates have been studied in the dissertation, which when curing under the conditions of UV-activated copolymerization process meeting the requirements of cosmetic varnishes, form cross-linked structure coatings with high strength-deformation, surface hardness, surface light reflectance, adhesion and other parameters.

The review of the literature summarizes information on the types of natural nail coatings and the basic components entering them. Restrictions on the choice of basic components entering the system are described. The effect of conditions and components on the natural nail is described.

The materials used in the research are described in the methodological part of the work. The process of obtaining compositions is described. The research methods used are described: characterization of rheological properties of non-polymerized compositions, differential thermal analysis of polymerization process, determination of polymerization depth, determination of crosslinked part of polymerized systems, determination of yield tensile strength-deformation, coating surface hardness, surface gloss and surface wear, assessment of adhesion and its durability, in-vitro and in-vivo coating adhesion studies on natural nails, spectroscopic analysis of pigmented coatings and assessment of color constancy, comparison of coating compositions in terms of their functionality and effects on human health.

In the experimental part of the work, methodologies for component selection, composite system formation and obtaining appropriate coatings have been developed. A methodology has been developed for the evaluation of the set of structures and properties of the obtained coatings. The influence of the chemical nature and content ratios of urethane diacrylates and monoacrylates suitable for the formation of separate cosmetic coatings on the indicators of cross-linked structures formed in the process of UV-activated copolymerization and the corresponding indicators of coating properties has been studied. The influence of individual additives on the properties of crosslinked coatings, their adhesion to the surface and the durability of the coating at removal process has been evaluated.

The doctoral thesis is drawn up in Latvian, it contains 141 page. The thesis contains 107 figures, 32 tables, 15 formulae and uses 197 sources of literature.

SATURS

PATEICĪBA.....	2
ANOTĀCIJA	3
ANNOTATION	4
SATUR	5
SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS.....	8
IEVADS.....	11
DARBA AKTUALITĀTE	11
DARBA MĒRĶIS	12
DARBA UZDEVUMI	12
DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE	12
DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME.....	13
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES.....	13
DARBA APROBĀCIJA	13
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	16
1.1 IEVADS JOMĀ.....	16
1.2 DABĪGĀ NAGA STRUKTŪRA.....	17
1.3 NAGU PĀRKLĀJUMU VĒSTURE	18
1.4 NAGU PĀRKLĀJUMU VEIDI	19
1.4.1 Polimēru šķīdums.....	20
1.4.2 Lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums.....	20
1.4.3 UV aktivācijas ceļā polimerizēties spējīgu bifunkcionālu vai vairākfunkcionālu monomēru savstarpējs šķīdums.....	21
1.5 ŠĶĒRSSAISTĪTU SISTĒMU SASTĀVS.....	22
1.5.1 Sistēmā ieejošo BDA un KM izvēles ierobežojumi	22
1.5.2 Fotoiniciatori.....	25
1.5.3 Pigmenti.....	25
1.5.4 Lakas kompozīcijā ieejošās piedevas.....	27
1.6 APSTĀKĻU UN KOMPONENTU IETEKME UZ DABĪGO NAGU.....	29
1.6.1 UV starojuma ietekme.....	29
1.6.2 Šķīdinātāju ietekme uz dabīgo nagu	29
2 METODISKĀ DAĻA	31
2.1 IZEJMATERIĀLU RAKSTUROJUMS	31
2.1.1 Bāzes uretāndiakrilāti.....	31
2.1.2 Komonomēri.....	32
2.1.3 Fotoiniciators.....	33
2.1.4 Piedevas un pigmenti	33
2.2 PĒTĀMO PARAUGU IEGŪŠANA	34

2.2.1	<i>Kompozīcijas iegūšana</i>	34
2.2.2	<i>Pārklājuma paraugu iegūšana</i>	36
2.2.3	<i>Pārklājuma paraugu cietināšana</i>	37
2.3	IZMANTOTĀS PĒTĪŠANAS METODES	38
2.3.1	<i>Kompozīciju viskozitātes noteikšana</i>	38
2.3.2	<i>Kompozīciju virsmas spraiguma noteikšana</i>	39
2.3.3	<i>Kompozīciju līdzsvara slapēšanas leņķa noteikšana</i>	41
2.3.4	<i>Kompozīciju plūstamības novērtēšana</i>	42
2.3.5	<i>Polimerizācijas diferenciāli termiskā analīze</i>	42
2.3.6	<i>Pārklājumu spektroskopiskā analīze</i>	44
2.3.7	<i>Polimerizācijas dziļuma noteikšana</i>	45
2.3.8	<i>Cietinātu sistēmu šķērssaistītās daļas satura noteikšana</i>	46
2.3.9	<i>Pārklājumu stiprības-deformācijas īpašību noteikšana</i>	46
2.3.10	<i>Pārklājumu virsmas cietības noteikšana</i>	47
2.3.11	<i>Pārklājuma virsmas reljefa novērtēšana ar ASM</i>	49
2.3.12	<i>Pārklājumu virsmas spīduma noteikšana</i>	49
2.3.13	<i>Pārklājumu virsmas nodilumizturības noteikšana</i>	50
2.3.14	<i>Pārklājumu adhēzijas saistības novērtēšana</i>	50
2.3.15	<i>Pārklājuma adhēzijas saistības noturības novērtēšana šķīdinātāju iedarbībā</i>	51
2.3.16	<i>Pigmentētu sistēmu stabilitātes noteikšana</i>	53
2.3.17	<i>Pigmentēta pārklājuma krāsas nemainības novērtēšana</i>	54
3	EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVĒRTĒJUMS	57
3.1	PĒTĪJUMU OBJEKTA IZVĒLE	57
3.1.1	<i>Prasības mūsdienīgai nagu lakai un iegūtajiem pārklājumiem</i>	57
3.1.2	<i>Akrilātu polimerizācija</i>	60
3.2	INICIATORA OPTIMĀLĀ SATURA NOTEIKŠANA	62
3.3	BĀZES DIAKRILĀTA UN KOMONOMĒRU IZVĒLE UN TO SATURA ATTIECĪBU NOSKAIDROŠANA	67
3.3.1	<i>Bāzes diakrilāta (BDA) ietekme uz kopolimerizācijas procesu</i>	67
3.3.2	<i>Komonomēra izvēle</i>	73
3.3.3	<i>Komonomēru ietekme uz nepolimerizētas sistēmas viskozitāti un plūstamību</i>	75
3.3.4	<i>KM ietekme uz sistēmas kopolimerizācijas procesa gaitu</i>	78
3.3.5	<i>Atšķirīgu KM ietekme uz sistēmas kopolimerizācijas gala produkta svarīgākiem rādītājiem</i>	80
3.3.6	<i>Monomēru ietekme uz pārklājumu virsmas spīdumu</i>	86
3.3.7	<i>KM ietekme uz nepolimerizētas kompozīcijas slapēšanas spēju</i>	88
3.3.8	<i>KM ietekme uz pārklājumu adhēzijas saistību un saistības noturību</i>	91
3.3.9	<i>Kopsavilkums</i>	92
3.4	PIEDEVAS UN TO IETEKME UZ KOMPOZĪCIJU ĪPAŠĪBĀM	93
3.4.1	<i>Optimāla piedevu satura noteikšana</i>	94
3.4.2	<i>Piedevu ietekme uz pārklājumu gēlfrakcijas saturu</i>	97
3.4.3	<i>Piedevu ietekme uz pārklājumu virsmas cietību</i>	98

3.4.4.	<i>Piedevu ietekme uz pārklājuma virsmas spīdumu.....</i>	99
3.4.5.	<i>Piedevu ietekme uz pārklājuma stiprības-deformācijas īpašībām</i>	100
3.4.6.	<i>Piedevu ietekme uz adhēzijas saistību un adhēzijas saistības noturību</i>	101
3.4.7.	<i>Piedevu ietekme uz pārklājuma īpašībām. Kopsavilkums.....</i>	101
3.5.	PĀRKLĀJUMU ADHĒZIJAS TESTU REZULTĀTI	103
3.6.	PIGMENTĒTU KOMPOZĪCIJU KRĀSAS STABILITĀTE	105
3.7.	FORMULU IZVEIDES METODOLOĢIJA TRĪSSLĀŅU PĀRKLĀJUMAM	108
SECINĀJUMI.....		111
CONCLUSIONS.....		113
LITERATŪRAS SARAKSTS.....		115
1. PIELIKUMS.....		128
PĀRKLĀJUMU ADHĒZIJAS SAISTĪBAS TESTI UZ DABĪGAJIEM NAGIEM		128
2. PIELIKUMS.....		133
NAGU PĀRKLĀJUMU SASTĀVU SALĪDZINĀJUMS SAISTĪBĀ AR TO		
FUNKCIONALITĀTI UN IETEKMI UZ CILVĒKU VESELĪBU		133

SAĪSINĀJUMU UN APZĪMĒJUMU SARAKSTS

α – dimanta piramīdas starpskaldņu lenķis, $\alpha=136^\circ$
A – spektra absorbcijas vērtība
 a^* – sarkanā/zaļā koordināta
 a_1^* – sarkanā/zaļā krāsas raksturlielums standartparaugam
 a_2^* – sarkanā/zaļā krāsas raksturlielums paraugam pēc testiem istabas T vai 50°C
 A_N – adhēzijas saistības noturība
AR – atjaunojamo resursu saturs kompozīcijā
 A_S – adhēzijas saistība
 b^* – dzeltenā/zilā koordināta
 b_1^* – dzeltenā/zilā krāsas raksturlielums standartparaugam
 b_2^* – dzeltenā/zilā krāsas raksturlielums paraugam pēc testiem istabas T vai 50°C
BDA – bāzes diakrilāti
c – masas koncentrācija
CAB – celulozes acetāta butirāts
 c_{in} – iniciatora masas koncentrācija
D – diametrs
d – vidējais diagonāles garums (noteikts eksperimentāli)
 D_0 – sākotnējais diametrs
 D_∞ – piliena diametrs līdzsvara stāvoklī
DA – diakrilāti
 D_N – defektu skaits pārklājuma noņemšanas brīdī
 d_p – gaismas stara iespiešanās dziļums
DTA – dinamiski termiskā analīze
E – elastības modulis
E10 – bāzes diakrilāts *Exothane 10*
E26 – bāzes diakrilāts *Exothane 26*
E8 – bāzes diakrilāts *Exothane 8*
EGDMA – etilēnglikoldimetakrilāts
ES – Eiropas Savienība
 ϕ – šķērssaistīšanās funkcionalitāte
FDA – ASV pārtikas un zāļu asociācija
FTIR IR – Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija
G – gēlfrakcija
 G_l – virsmas spīdums
 G_l^* – virsmas spīdums pēc nodilumizturības testa
 η – viskozitāte
HH – hidrohinons
HPMA – hidroksipropilmetakrilāts
HV – Vikersa mikrocietība
I – gaismas intensitāte

$\phi_{\text{ŠKID}}$ – šķīdinātāja tilpuma daļa
 ϕ_{POL} – polimēra tilpuma daļa
 k – korekcijas koeficients
 $K_{\text{C=C}}$ – akrilātu vinilgrupu konversijas pakāpe
 KM – komonomērs
 L^* – krāsas gaišuma koordināta
 L_1^* – krāsas gaišums standartparaugam
 L_2^* – krāsas gaišums paraugam pēc testiem istabas T vai 50°
 m_0 – sākuma masa
 m_A – izmantotā acetona daudzums viena manikīra laikā
 M_C – šķērssaistītās struktūras statistiskās molekulmasas lielumu starp blakus esošām šķērssaitēm
 m_D – izžāvēta parauga masa
 m_D – izžāvēta parauga sākotnējā masa
 m_D – polimēra masa m_{POL}
 MeHH – hidrohinona monometilēsteris
 m_G – līdzsvara masa
 m_{POL} – polimēra masa
 m_S – parauga masa uzbriedinātā stāvoklī
 m_S – šķērssaistītās daļas parauga masa uzbriedinātā stāvoklī
 $m_{\text{ŠKID}}$ – šķīdinātāja masa uzbriedušā polimērā
 n – slāņa biezums
 v – šķērssaišu blīvums
 NC – nitroceluloze
 P – slodze
 P_B – parauga sagraušanas slodze
 PE – polietilēns
 PII – primārais kairinājuma indekss
 Q – uzbriešanas pakāpe
 Q_{30} – siltuma daudzums, kas izdalās reakcijas pirmajās 30 s
 Q_{abcd} – siltuma daudzums
 R – universālā gāzu konstante
 $R^\bullet$ – brīvais radikālis
 R_0 – $(A_{810}/A_{1716})_0$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_0$ relatīvā absorbcija pirms izturēšanas UV starojumā
 R_t – $(A_{810}/A_{1716})_t$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_t$ relatīvā absorbcija pēc noteikta t_{UV}
 SB – saharozes benzoāts
 SCCS – zinātniskā komisija patērētāju drošībai (*eng: Scientific Committee on Consumer Safety*)
 σ_L – šķidruma virsmas spraigums
 t – laiks
 T – temperatūra

$T^\bullet$ – temperatūras augšanas ātrums
 t_∞ – laiks, kas atbilst reakcijas beigām
 t_A – nagu virsmas saskarsmes laiks ar acetonu, noņemot pārklājumu
 TBCHA – *tert*-butilcikloheksilakrilāts
 t_D – laiks, kad uz dabīgajiem nagiem parādās pirmais pārklājuma defekts, kura $D > 0,5$ mm
 t_F – pārklājuma funkcionēšanas laiks uz dabīgajiem nagiem
 THFA – tetrahidrofurfurilakrilāts
 T_{MAX} – reakcijas maksimālā temperatūra
 TMBFF – 2,4,6-trimetilbenzoilfenil fosfāts
 t_p – polimerizācijas laiks
 T_p – pārklājuma uzklāšanas temperatūra
 TPO – 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfinoksīds
 T_R – reakcijas temperatūra
 T_S – silšanas temperatūra
 t_{UV} – UV starojuma iedarbības laiks
 UV – ultravioletais starojums
 ΔE – krāsas izmaiņa laikā
 ε – relatīvais pagarinājums
 ε_B – relatīvā deformācija sagraušanas brīdī
 ε_Y – relatīvā deformācija, kas atbilst tecēšanas sākumam
 ε_{MAX} – relatīvā deformācija, kas atbilst σ_{MAX}
 θ – slapēšanas leņķis
 λ – viļņa garums
 λ_{MAX} – polimerizācijas maksimālais viļņa garums
 λ_p – polimerizācijas ierosināšanas viļņa garums
 ρ – šķērssaistīta polimēra blīvums
 σ – stiepes robežspriegums
 σ_Y – tecēšanas robežspriegums
 σ_{LS} – virsmas spraiguma enerģija uz šķidrums un cietas vielas saskares virsmas
 σ_{MAX} – maksimālais stiprības robežspriegums
 σ_S – cietas vielas virsmas spraiguma vērtība
 σ_B – stiprības robežspriegums
 ϕ_c – kristāla kritiskais leņķis
 χ – šķērssaistītā polimēra un šķīdinātāja mijiedarbības parametrs (*Flory-Huggins* 'a parametrs)
 ψ_{POL} – polimēra masas daļa
 $\psi_{\text{ŠKĪD}}$ – šķīdinātāja masas daļa

IEVADS

UV starojumā cietējošu pārklājumu izmantošana kosmētikā estētiskiem nolūkiem kopš 2009.gada ir strauji augusi. Šī pārklājuma ekspluatācijas īpašības ir stingri tradīciju regulētas. Arī tādas tehnoloģiskās īpašības kā pārklājuma viskozitāte, plūstamība, uzklāšana, polimerizēšanās ilgums, polimerizācijas laikā izdalītais siltuma daudzums un daudzas citas prasības ir nozares noteiktas.

Tā kā nagu pārklājumus pēc 3 - 4 nedēļām pēc dabīgā naga ataugšanas ir jānoņem, to šķīdina šķīdinātājā vai mehāniski novīlē. Šķīdinot šķīdinātājā nags 10 - 20 minūtes tiek pakļauts šķīdinātāja ietekmei. Rezultātā naga plāksne tiek sausināta, kļūst trausla un viegli traumējama.

Pētījuma lietišķā iecere ir radīt kompozītmateriālu, kas izmantojams kā pārklājums dabīgajiem nagiem. Lai mazinātu pārklājuma noņemšanas kaitīgo ietekmi uz dabīgo nagu, ir jāmeklē jauni sastāva risinājumi, lai polimerizētais pārklājums būtu vieglāk un ātrāk sagraujams, attiecīgi dabīgā naga kontakta laiks ar šķīdinātāju tiktu samazināts.

Kā potenciāls risinājums ir sistēmas papildināšana ar plēvi veidojošām piedevām, kas iekļautos monofunkcionālu un bifunkcionālu monomēru veidotajā polimerizētajā šķērssaistītajā struktūrā un, attiecīgi pie pārklājuma sagraušanas, ļautu šķīdinātāja molekulām iespieties polimēru režģī un sagraut adhēziju ar substrātu.

Šāda tipa pārklājumi ir aprakstīti lielākoties tikai patentu pieteikumos un atrodamā informācija zinātniskajā literatūrā ir skopa. Pārklājumu izstrādes, pētniecības un testēšanas metodoloģija praktiski vispār literatūrā nav aprakstīta un ir iegūstama tikai komunikācijā ar nozares ražošanas speciālistiem.

Lielākais izaicinājums ir iepazīt sistēmas pamatkomponentes un spēt modelēt gala pārklājumus ar nepieciešamajām uzstādītajām pārklājuma prasībām.

DARBA AKTUALITĀTE

UV starojumā cietējošu šķidru bifunkcionālu monomēru izmantošana kosmētisko pārklājumu iegūšanai ir virziens, kas strauji attīstās. Šie pārklājumi, salīdzinot ar pārklājumiem, kas veidojās žūstot polimēru šķīdumiem, spēj nodrošināt ievērojami augstākus iegūstamā pārklājuma ekspluatācijas īpašību rādītājus.

Pētījuma lietišķā iecere ir izveidot kompozīciju, kas dozēta UV starojuma ietekmē efektīvi polimerizējas un veido pārklājumu, kas atbilst visām nagu pārklājumu noteiktajām prasībām.

Kā pārklājumu kompozīcijas pamatkomponentes visbiežāk izmanto akrilātus, kas UV starojumā un iniciatora klātbūtnē salīdzinoši īsā laika periodā veido ķīmiski šķērssaistītas struktūras ar pārklājumam nepieciešamām īpašībām.

Izvērtējot dažādu akrilātu svarīgāko īpašību kopumu, jāsecina, ka sasniedzamajam mērķim īpaši piemēroti ir uretāna akrilāti. Tie spēj veidot šķērssaistītas struktūras ar plašu mehānisko īpašību spektru. To viskozitāte pirms sacietēšanas un cietēšanas ātrums variē plašās robežās. Tas ļauj izvēlēties sistēmā ieejošās pamatkomponentes un izveidot kompozīcijas, kas atbilstu uzstādītajām uzklāšanas tehnoloģisko un izveidotā pārklājuma ekspluatācijas īpašību prasībām.

Sākotnēji UV staros cietējoša pārklājuma izejvielas tika pārņemtas no zobuārstniecības, laku, krāsu un pārklājumu industrijas. Šo industriju izejvielu lietošana kosmētikas nozarē saistīta ar patērētājiem bīstamu produktu veidošanos un arodslimību riska pieaugumu. Tādējādi svarīgi ir atrast un izpētīt pārklājuma sastāva komponentes, kas atbilstu ES Kosmētikas regulas prasībām.

Lai kompozīcija būtu izmantojama kosmētisko pārklājumu prasībām, tai jāatbilst virknei tehnoloģisko īpašību prasībām un jāveido pārklājumi ar specifiskiem fizikāli mehānisko, virsmas un adhēzijas saistības īpašību rādītājiem. Tāpēc līdzšinējā UV starojumā cietējošo pārklājumu pieredze nav piemērojama.

Nav skaidri izejas komponentu izvēles principi. Ir jāizstrādā kompozīciju veidošanas, cietēšanas procesa un cietēšanas produkta īpašību pētīšanas un testēšanas metodikas, kas nodrošinātu iespēju izveidot pārklājumus ar vēlamu īpašību kopumu.

DARBA MĒRĶIS

Darba mērķis ir izstrādāt uretāna akrilātu UV aktivētas polimerizācijas kompozīciju veidošanas metodoloģiju un iegūt visam prasību un ierobežojumu spektram atbilstošus kosmētiskos pārklājumus.

DARBA UZDEVUMI

Pētījumam definēti vairāki darba uzdevumi:

1. Izstrādāt komponentu izvēles, kompozītsistēmu veidošanas un atbilstošo pārklājumu iegūšanas metodoloģiju.
2. Izstrādāt metodoloģiju iegūstamo pārklājumu struktūras un īpašību kopuma novērtēšanai.
3. Izpētīt atsevišķu kosmētisko pārklājumu veidošanai piemērotu uretāna diakrilātu un monoakrilātu ķīmiskās dabas un to satura attiecību ietekmi uz UV aktivētas kopolimerizācijas procesā veidojošos šķērssaistīto struktūru rādītājiem un atbilstošiem pārklājuma īpašību rādītājiem.
4. Novērtēt atsevišķu piedevu ietekmi uz šķērssaistīto pārklājumu īpašībām, to adhēzijas saistību ar pārklājamo virsmu un noturību pārklājuma noņemšanas procesā.

DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE

Izstrādāta kompleksa metodoloģija akrilātu kompozītsistēmu veidošanai un atbilstošo kosmētisko pārklājumu iegūšanai UV aktivētas kopolimērizācijas procesā, kā arī iegūstamo pārklājumu adekvātai struktūras rādītāju un īpašību kopuma novērtēšanai.

Izstrādātas uretāna diakrilātu un atsevišķu monoakrilātu kompozīcijas, kas kosmētisko laku prasībām atbilstoša UV aktivētas kopolimerizācijas procesa apstākļos cietējot veido šķērssaistītas struktūras pārklājumus ar augstiem stiprības-deformācijas, virsmas cietības, virsmas gaismas atstarošanas spējas, adhēzijas saistības un citiem rādītājiem.

Noskaidrots, ka sacietējušu pārklājumu stiprības-deformācijas rādītājus pamatā nosaka kopolimerizācijas procesā sasniegtā komponentu šķērssaistīšanās pakāpe, ko iespējams kontrolēt ar komonomēru satura attiecībām.

DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME

Izpētītas un atrastas izejvielas jaunu UV staros cietējošu kompozītmateriāla pārklājumu veidošanai un lietošanai cilvēka nagu pārklājumiem, kura komponentes ir saudzīgas cilvēka veselībai, tādējādi samazinot arodslimību risku, mazinot darba vides riska faktorus meistariem un alerģijas / kairinājuma risku gala patērētājiem / kompozītmateriālu lietotājiem.

Izstrādāta jaunu pārklājumu izstrādes un testēšanas metodoloģija.

Izstrādāta formulu izveides metodoloģija trīsslāņu pārklājumiem.

Pārklājumi pārbaudīti laboratoriski un in-vivo uz dabīgajiem nagiem.

Izstrādāti pārklājumu adhēzijas saistības testi uz dabīgajiem nagiem un veikts pārklājumu sastāvu salīdzinājums saistībā ar to funkcionalitāti un ietekmi uz cilvēku veselību (pielikumos).

Izstrādātās formulācijas ir kalpojušas kā bāzes sistēmas, no kurām uzņēmumā *SIA Kinetics Nail Systems* tiek ražoti pasaules līmeņa UV staros cietējoši nagu pārklājumi.

AIZSTĀVĀMĀS TĒZES

Veidojot uretāna diakrilātu un monoakrilātu UV aktivētas kopolimerizācijas kompozīcijas ir iespējams ievērot bez izņēmuma visas specifiskās kosmētisko pārklājumu nozares noteiktās prasības un ierobežojumus. Gan tos, kas nosaka kompozīcijas starta rādītājus, pārklājuma slāņa uzklāšanas un fotocietēšanas procesu nosacījumus, gan tos, kas definē sacietējuša pārklājuma ekspluatācijas un pēc ekspluatācijas īpašību rādītāju kopumu.

Izstrādātās optimāla sastāva kompozīcijas spēj nodrošināt nepieciešamo sistēmas pārklājums – pamatne (naga) struktūras integritāti ekspluatācijas procesā (pārklājuma stiprības-deformācijas rādītāji, virsmas cietība, pārklājuma adhēzijas saistības rādītāji ar pamatni) un vienlaikus vieglu un ērtu izveidotās struktūras dezintegrēšanos nokalpojuša pārklājuma noņemšanas procesā, iedarbojoties ar šķīdinātājiem.

DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba galvenie zinātniskie sasniegumi un rezultāti prezentēti deviņās starptautiskās zinātniskās konferencēs. Par promocijas darba tēmu ir publicēti 10 pilna teksta zinātniskie raksti, kas atrodami SCOPUS datu bāzē un viena pilna teksta publikācija konferenču rakstu krājumā.

Galvenie pētījuma rezultāti atspoguļoti pilna teksta rakstos:

1. Grigale-Sorocina Z., Birks I., Vindedze E. Evaluation of Photoinitiator and Fluorescent Pigments Impact on Color Stability in Pigmented UV-curable Coatings. *Solid State Phenomena*. 2021, 320, 77–82. **(SCOPUS)**.

2. Grigale-Sorocina Z., Birks I., Vindedze E. Evaluation of Reactive Diluent Impact on Stability of Systems Viscosity in UV-Curable Compositions. *Solid State Phenomena*. 2021, 320, 150–154. **(SCOPUS)**.
3. Z. Grigale-Sorocina, I. Birks. Hectorite and bentonite effect on water-based polymer coating rheology. *Comptes Rendus Chimie*. 2019, 22, 169–174. Available from doi: 10.1016/j.crci.2018.11.011. **(SCOPUS)**.
4. Grigale-Sorocina Z., Pilipavica R., Birks I. Spectrophotometric Evaluation of Pigmented Urethane Acrylate Colour Stability. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2019, 660, 012058. **(SCOPUS)**.
5. Grigale-Sorocina Z., Pilipavica R., Birks I. Spectrophotometric Evaluation of Urethane Acrylate Based Pigment Colour Stability. *SOJ Materials Science & Engineering*. 2018, 6(1): 1–4. Available from: <https://symbiosisonlinepublishing.com/materialsscience-engineering/materialsscience-engineering55.php>
6. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Birks I. Analysis of Pigment Process and Production techniques for Use in Nail Polish Systems, *Solid State Phenomena*. 2017, 267, 109–113. Available from doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.267.7. **(SCOPUS)**.
7. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Birks I. Processing Technology Development for Organic Clay Suspension System, *Solid State Phenomena*. 2017, 267, 7–11. Available from doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.267.109. **(SCOPUS)**.
8. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Simanovska J., Vindedze E., Birks I., Brazdauska E. Effect of Additives on UV-activated Urethane Acrylate Polymerization Composite Coatings. *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2016, 22(1), 54–59. Available from doi: 10.5755/j01.ms.22.1.7442. **(SCOPUS)**.
9. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Gross K.A. Influence of monomer on structure, processing and application characteristics of UV curable urethane acrylate composite coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Mse)*. 2016, 111. Available from doi: 10.1088/1757--899X/111/1/012008. **(SCOPUS)**.
10. Simanovska J., Grigale-Sorocina Z. Design For Sustainability Approach During Product Development – A Case Study Using Innovative Nail Polishes Developed By A Small Enterprise. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 2016, 65 (3), 297-303. Available from doi: 10.3176/proc.2016.3.11. **(SCOPUS)**.
11. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Simanovska J., Vindedze E., Birks I., Brazdauska E. Additives in UV-activated urethane acrylate polymerization composite coatings. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*. 2015, 64(1), 88–93. Available from doi: 10.3176/proc.2015.1S.04. **(SCOPUS)**.

Galvenie pētījumu rezultāti atspoguļoti, kas atspoguļoti konferenču tēzēs:

1. Z. Grigale-Sorocina, E.Vindedze, I. Birks. Evaluation of adhesion for polymer composite coatings. *Materials Science and Applied Chemistry*. Programme and abstract book, Latvia, Riga, 24 October, 2019.

2. Z. Grigale-Sorocina, E.Vindedze, I. Birks. Correlation of mechanical properties of polymer composite coatings with viscosity of unpolymerized system. Materials Science and Applied Chemistry. Programme and abstract book, Latvia, Riga, 24 October, 2019.
3. Z. Grigale-Sorocina, I. Birks, R. Pilipavica. Spectrophotometric evaluation of pigmented urethane acrylate coating colour stability. 4th International conference Innovative Materials, Structures and Technologies 2019, Latvia, Riga, 25 – 27 October, 2019, RTU Faculty of Civil Engineering.
4. Z. Grigale-Sorocina, I. Birks. Hectorite and bentonite effect on water-based polymer coating rheology. 2nd International symposium Clays and ceramics. Book of abstracts, University of Latvia, Latvia, Riga, 29-31 January, 2018. University of Latvia, p.38.
5. Z.Grigale-Soročina, M.Kalniņš, I.Birks. Analysis of Pigment Process and Production techniques for Use in Nail Polish Systems. 26th International Baltic Conference Materials Engineering 2017, Lithuania, Kaunas, 26 – 27 October, 2017.
6. Z.Grigale-Soročina, M.Kalniņš, I.Birks. Processing Technology Development for Organic Clay Suspension System. 26th International Baltic Conference Materials Engineering 2017, Lithuania, Kaunas, 26 – 27 October, 2017.
7. Z.Grigale-Sorocina, M.Kalnins. Methods to evaluate the adhesion behavior for UV-activated urethane acrylate composite coatings for short term applications. MSAC conference proceedings and programme, Latvia, Riga, 21 October, 2016. Riga RTU Press, p.63-67.
8. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Birks I., Brazdauska E. Impact of Monomer Nature on Short-Term Coating Characteristics of UV Curing Urethane Acrylate Composite System. Baltic Polymer Symposium 2015, Latvia, Sigulda, 16 – 18 September, 2015, p.122.
9. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Simanovska J., Vindedze E., Birks I., Brazdauska E. UV-Activated Polymerization Composite Coatings. Baltic Polymer Symposium 2014, 24 – 26 September, Laulasmaa, Estonia, 2014, p.101.
10. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M. UV-Activated Polymerization Composite Coatings. 23rd International Baltic Conference Materials Engineering 2014, Book of Abstracts, Lithuania, Kaunas, 23-24 October, 2014, Kauno Technologijos universitetas, p.64–65.
11. Grigale-Sorocina Z., Kalnins M., Vindedze E. UV-Activated Polymerization Composite Coatings. Riga Technical University 55th International Scientific Conference, Abstracts, Latvia, Riga, 14 – 17 October, 2014. Riga RTU Press, p. 57.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1 IEVADS JOMĀ

Kosmētika un tās izmantošana dekoratīvos nolūkos cilvēka izskata uzlabošanai pastāv jau gadsimtiem ilgi. Pārklājumus uz dabīgajiem nagiem veido galvenokārt, lai tos pasargātu no ārējās vides fizikālās ietekmes un lai piešķirtu dabīgajiem nagiem estētiski dekoratīvu izskatu [1, 2, 3, 4, 5].

Nedaudz vienkāršojot var uzskatīt, ka nagu pārklājumu iegūšanai izmanto polimēru lakas – kuras manuāli (parasti ar otas palīdzību) noteikta biezuma slānī uzklāj uz pārklājamās virsmas un tad ļauj sacietēt.

Izmanto galvenokārt trīs atšķirīgus pārklājumu veidus:

1. Termoplastiska (lineāra) polimēra (vai vairāku polimēru) šķīdums pietiekami gaistošā organiskā šķīdinātājā.

Uzklātais lakas slānis sacietē iztvaikojot šķīdinātājam - žūstot. Pārklājumu veidojošais polimērs saglabā makromolekulu lineāro struktūru. Izžuvušā pārklājuma slāņa biezumu nosaka uzklātā slāņa biezums un polimēra koncentrācija šķīdumā. Nepieciešamā pārklājuma slāņa biezuma nodrošināšanai, uzklāšanu un sekojošu žāvēšanu parasti veic atkārtoti.

2. Lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas (visbiežāk – akrilātgrupas) saturošu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums.

Uzklātais slānis sacietē sildot monomēru kopolimerizācijas procesos, veidojoties šķērssaistītām un sazarotām struktūrām. Sastāvā ietilpstošais polimērs saglabā makromolekulu lineāro struktūru. Uzklātā slāņa biezums sacietējot nemainās.

3. UV aktivācijas ceļā polimerizēties spējīgu bifunkcionālu (vai vairāk funkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums.

Uzklātais slānis sacietē UV starojuma ierosinātos polimerizācijas (kopolimerizācijas) procesos, veidojoties šķērssaistītām un sazarotām struktūrām. Uzklātā slāņa biezums sacietējot nemainās.

Pirmie divi nagu pārklājumu veidi ir pazīstami jau vairākus gadu desmitus, tāpēc izpētīt to sastāvu un īpašības, iespējams saprast šo pārklājumu priekšrocības un trūkumus un plānot jaunajam UV staros cietējošajam pārklājumam nepieciešamās īpašības un attiecīgi piemeklēt iespējamās sastāvā ieejošās izejvielas. Taču šī pārklājuma ekspluatācijas īpašības ir stingri tradīciju regulētas. Arī tādas tehnoloģiskās īpašības kā pārklājuma viskozitāte, plūstamība, uzklāšana, polimerizēšanās ilgums, polimerizācijas laikā izdalītais siltuma daudzums un daudzas citas prasības ir nozares un manikīra meistaru noteiktas.

Šīs prasības jāievēro un jārada produkts, kas atbilstu tirgus prasībām. Papildus tehnoloģiskajām un ekspluatācijas īpašībām ir jāievēro arī ekoloģiskais un cilvēka veselības aspekts, lai radītu ES Kosmētikas regulas Nr. 1223/2009 prasībām un ASV FDA (*Food and Drug association*) prasībām atbilstošu un cilvēka veselībai drošu produktu.

UV starojumā cietējošajiem pārklājumiem ir vairākas priekšrocības, kas izskaidro to popularitāti: vienkāršāka uzklāšanas tehnoloģija, salīdzinot ar ilgnoturīgiem termiski

cietējošajiem pārklājumiem, un, salīdzinot ar visplašāk sastopamajiem polimēra šķīduma pārklājumiem, tiem piemīt lielāka nodilumizturība un ilgāka saistība ar dabīgo nagu.

Taču, tā kā šis ir salīdzinoši jauns pārklājumu veids, tam ir specifiskas prasības un ierobežojumi, kas nav aktuāli citās UV pārklājumu industrijās (tipogrāfijā, koksnes, metāla pārklājumos u.c.): slāņa biezums, virsmas slapējamība, gaistamība, polimerizācijas laiks, polimerizācijas laikā izdalītais siltuma daudzums un pārklājuma ekspluatācijas īpašības (stiprības - deformācijas īpašības, virsmas spīdums, saistība ar dabīgo nagu), pārklājuma noņemšanas paņēmiena īpatnības u.c.

Informācija par visu trīs veidu nagu pārklājumiem ir plaši atrodama patentu pieteikumos [4, 6, 7, 8, 9, 10]. Daži šķīdinātāju bāzes polimēru pārklājumi un UV starojumā cietējoši bifunkcionālu vai vairākfunkcionālu monomēru šķīdumu pārklājumi ir pētīti kā zāļu ievadīšanas sistēmas, kas paredzētas lokālai nagu slimību ārstēšanai medicīnā (lai ārstētu onihomikozi un psoriāzi) [5, 11, 12].

Taču plašāka informācija par šiem pārklājumiem ir lielo ražotāju noslēpums, kas tiek rūpīgi sargāts, lai neveicinātu papildus konkurenci.

Trūkst informācijas par šādu sistēmu modelēšanu, par testa metodēm, lai prognozētu sastāva ietekmi uz īpašībām, un, it īpaši, par pārklājumu noturīgu saistību ar dabīgajiem nagiem.

Tā kā sistēmas ir salīdzinoši jaunas, svarīgi ir izpētīt arī sastāva ietekmi uz dabīgajiem nagiem, lai produkts būtu lietošanā drošs; ērti uzklājams ar otu un pēc ekspluatācijas viegli sagraujams šķīdinātāja vidē.

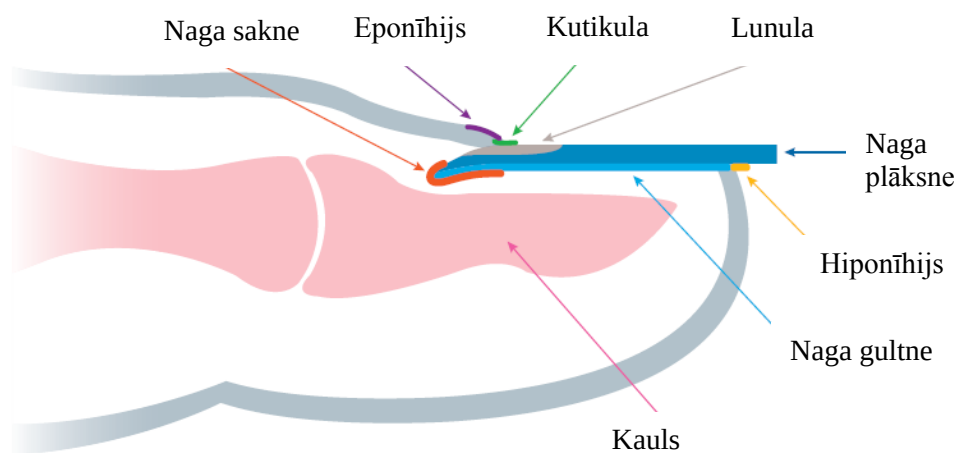
Pētījuma lietišķā iecere ir izveidot kompozīciju, kas dozēta UV starojuma ietekmē efektīvi polimerizējas un veido pārklājumu, kas atbilst visām nagu pārklājumu prasībām.

1.2 DABĪGĀ NAGA STRUKTŪRA

Cilvēku nagi sastāv no vairākiem keratīna slāņiem. Keratīns ir olbaltumviela, kas veido arī cilvēka ādu un matus. Keratīns ir ūdenī nešķīstošs proteīns, kas ir galvenais ādas, matu, vilnas, zīda, spalvu, ragu un nagu konstrukcijas elements. Kaut arī keratīna struktūra var ievērojami atšķirties no ieejošo aminoskābju tipa, keratīnu parasti raksturo kā šķērssaistītu polipeptīdu. Alfa-keratīniem, ragu un nagu galvenajai sastāvdaļai, raksturīgs relatīvi augstāks aminoskābes cistīna saturs, nekā cita veida keratīniem. Raksturīgi, ka polipeptīdu alfa-spirāles ar disulfīda saitēm sašuj 2 blakus esošas cistīna aminoskābes. Rezultātā iegūtās plakanās šūnas tiek sastiprinātas viena ar otru ar lipīgu vielu, un turas kopā pateicoties “kniežu” struktūrai, ko sauc par desmosomām. Tādā veidā daudzi šūnu slāņi salīmējas viens ar otru, veidojot naga plāksni, kura struktūra atgādina ķieģeļu un javas sienu [4, 13].

Nags sāk augt, jaunām šūnām veidojoties slānī, kas atrodas zem ienadža (attēls 1.2.1.) [13]. Pilns naga ataugšanas process aizņem aptuveni sešus mēnešus, jo nags vidēji aug ar ātrumu 3 milimetri mēnesī vai 0.1 milimetrs dienā. Vīriešiem nagi aug ātrāk nekā sievietēm [14]. Dažiem cilvēkiem ir dabas doti izturīgi un skaisti nagi, taču lielākajai daļai jāvelta ne mazums pūļu, lai nagi izskatītos kopti.

Nagu kopšanas tradīcijas ir senas - jau Senajā Ēģiptē augstmaņi 3000 gadus pirms Kristus aprūpēja rokas un krāsoja nagus, turklāt dažādu toņu nagu krāsām bija simboliska nozīme, kas nošķīra dažādus sabiedrības slāņus un atgādināja par dievībām, kuru skulptūrām nagi tika pat apzeltīti [3, 14].



1.2.1. att. Dabīga naga uzbūve [13].

1.3 NAGU PĀRKLĀJUMU VĒSTURE

Nagu pārklājumu vēsture tiek datēta ar trešo gadu tūkstoši p.m.ē. Ir pierādījumi, ka Ķīnā šajā laikā izmantoja emalju, ko klāja uz nagiem, turēja vairākas stundas un tādējādi iekrāsoja nagus sarkanā vai rozā tonī. Indijā nagu krāsošanai izmantoja hennu.

Dažās sabiedrībās krāsai uz nagiem bija sociāla nozīme. Senajā Ēģiptē, ausgtākās klases pārstāvji varēja nagus krāsot tumši sarkanā tonī, bet zemākās klases pārstāvjiem bija atļauts krāsot nagus tikai gaišos toņos.

Kā pirmais materiāls nagu pārklājumiem tiek uzskatīti šellaka sveķi, To ieguva no parazītdzīvniekiem, kas mitinās Indijas un Taizemes mežos. Ēģiptieši izmantoja dzintara un citus sveķus. Mūsu ēras 8. gs. sāka izmantot iekrāsotas viegli gaistošas eļļas (linu, kaņepju, riekstkoka) [15].

Pasaulē pirmo ūdens izturīgo termoplastiska (lineāra) polimēra (vai vairāku polimēru) šķīdumu pietiekami gaistošā organiskā šķīdinātājā (nagu lakas) sastāvu izgudroja Čārlzs Revsons, kompānijas *Revlon* dibinātājs (1930.). Viņa pirmā laku kolekcija pārdošanā nonāca 1933. gadā. Taču lakas sastāvs bija nestabils, pigmenti noslāņojās, krāsu gammā bija 5-6 sarkanie toņi un izmantotie pigmenti nebija cilvēka veselībai droši [16].

1954. gadā zobārsts Freds Sleks Filadelfijā traumēja sev nagu un to restaurēja ar zobārstniecības plombu materiāliem. Tā radās ideja par lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas (visbiežāk – akrilātgrupas) saturošu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpēju šķīdumu (mākslīgajiem akrila nagiem).

1974. gadā antibiotiku ražotājs *Lee Pharmaceutical* sāka ražot pirmos lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas (visbiežāk – akrilātgrupas) saturošu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpēju šķīdumu (mākslīgos gēla nagus), kuriem bija nepieciešama UV lampa.

Pirmie mēģinājumi bija neveiksmīgi, bet ātri vien šie materiāli tika uzlaboti un, piemēram, šobrīd Eiropā lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas saturošu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums, kuru polimerizācijai nepieciešams UV starojums (gēla mākslīgie nagi) ir biežāk sastopami nekā lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas saturošu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums (akrila mākslīgie nagi) [17].

2010. gada beigās nagu pārklājumus papildināja vēl viens jauns produkts - UV aktivācijas ceļā polimerizēties spējīgu bifunkcionālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums (želejlaka), jeb UV starojumā cietējošs nagu pārklājums. Šis pārklājums ir vieglāk klājams nekā lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas (visbiežāk – akrilātgrupas) saturošu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums (akrila un gēla mākslīgie nagi) un vieglāk noņemams. Šobrīd šis ir viens no produktiem, kurš tiek visplašāk pētīts un uzlabots [1, 2].

Lai arī mūsdienās katra jauna sezona sākas ar jaunu laku kolekciju, aktuālas vēl joprojām ir sākotnējās nagu pārklājumu problēmas: pigmentu stabilitāte un izejvielu drošība [1, 2, 3].

1.4 NAGU PĀRKLĀJUMU VEIDI

Plānas plēves un pārklājumi tiek pielietoti daudzās tehnoloģiju jomās, tostarp mikroelektronikā, optiskajās ierīcēs, biomedicīnas inženierijā, turbīnu iekārtās, transporta jomā, u.c. Vairumā gadījumu šie pārklājumi veic svarīgas tehniskās funkcijas, piemēram, kontrolē elektromagnētiskā starojuma atstarošanas un absorbciju, aizsargā no apkārtējās vides kaitīgās ietekmes, uzlabo nodilumizturību u.c., bet šādi pārklājumi var tikt izmantoti arī estētisku apsvērumu dēļ [5, 9, 10].

Plānas plēves pārklājumus cilvēkiem uz roku un kāju nagiem galvenokārt izmanto tieši estētisku apsvērumu dēļ vai arī lai nostiprinātu trauslus nagus. Medicīnā pārklājumus uz dabīgajiem nagiem izmanto, lai ārstētu sēnītes saslimšanas [11, 12].

Šāda veida materiāli ir maz aprakstīti literatūrā, taču tiem ir iesniegti daudzi patentu pieteikumi. Tās ir kompozīcijas gan kā polimēru šķīdums, gan kā termiski un UV starojumos cietējoši savstarpēji reaģētspējīgu monofunkcionālu un vairākfunkcionālu monomēru šķīdumi.

Patenti un patentu pieteikumi apraksta pārklājuma iegūšanas tehnoloģiju un kompozīcijā ietilpstošās komponentes [4, 6, 7, 8, 9, 10], bet trūkst informācijas par reglamentētām prasībām šiem pārklājumiem un testa metodēm, kas tiek izmantotas, lai atrastu piemērotās ieejošās komponentes, lai pārbaudītu pārklājumu īpašības, lai izveidotu testu metodoloģiju, kas palīdzētu pētīt un attīstīt šāda veida pārklājumu izpēti pētniecības un attīstības laboratorijās.

Īpaši trūkst informācijas par īstermiņa pārklājumu noturību, saistību ar dabīgo nagu, pārklājumu noņemšanu un to reālo izturību lietošanas laikā.

1.4.1 Polimēru šķīdums

Šis pārklājums ir visnenāk sastopamais un visvienkāršāk uzklājams un noņemams. Tas ir viena vai vairāku termoplastisku polimēru šķīdums, kas pēc uzklāšanas cietē iztvaikojot šķīdinātājam.

Kā polimēru tradicionāli izmanto nitrocelulozi (NC) vai celulozes acetāta butirātu (CAB), vai šo abu polimēru maisījumu. Lielākā daļa polimēra šķīduma pārklājumu ir izgatavoti no nitrocelulozes, jo tā ļauj ātri iztvaikot šķīdinātājiem un veido sasaisti ar dabīgo nagu. Nitroceluloze ir izšķīdināta šķīdinātājā, piemēram, acetona, butilacetāta vai etilacetātā, un papildināta ar dažādiem pigmentiem [3, 6]. Papildus sastāvdaļas var būt plastifikatori un krāsvielas.

Šim pārklājumam ir salīdzinoši maza viskozitāte (0,8 - 1,2 Pas pie 60 apgr/min) un tas viegli klājas, pārklājums veidojas iztvaikojot šķīdinātājam, tādējādi uzklātā slāņa biezums (40 – 60 μm) ir mazāks nekā gala pārklājuma biezums (10 – 30 μm) [5, 6].

Kopējais pārklājums parasti tiek veidots no diviem vienādas krāsas slāņiem, kas tiek uzklāti viens pēc otra ar 3-5 minūšu intervālu. Virsējais pārklājums visbiežāk nesatur pigmentus un nodrošina pārklājumu virsmas spīdumu. Kopējais pārklājuma biezums (divi krāsas slāņi un virsējais pārklājums) ir 30-100 μm. Pārklājuma uzklāšanas laiks ir 20 minūtes un papildus nepieciešamas 20 min pārklājuma nožāvēšanai [18, 19, 20, 21].

Pārklājums saglabājas tikai 1-5 dienas, jo plānā polimēra plēve ir ar mazu nodilumizturību un vājām fizikāli-mehāniskajām īpašībām [5, 6, 12].

Pārklājums viegli šķīst kosmētikā atļautos šķīdinātājos, kas ļauj pārklājumu noņemt ar paņēmienu, kas saudzē nagu [19, 22, 23].

Lielākais šī pārklājuma trūkums ir vājās fizikāli-mehāniskās īpašības un vājā sasaiste ar dabīgo nagu.

1.4.2 Lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgu bifunkcinālu (vai vairākfunkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums.

Termoplastiska (lineāra) polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas (visbiežāk – akrilātgrupas) saturošu bifunkcinālu monomēru savstarpējs šķīdums ir nagu laku tālākās pilnveidošanās produkts [4, 6, 7].

Kā polimēri šī veida lakās visbiežāk tiek izmantoti akrilskābes ēsteru polimerizācijas un kopolimerizācijas produkti (visbiežāk, polietilmetakrilāta un polimetilmetakrilāta kopolimērs), kas tiek šķīdināts bifunkcionālā monomērā, parasti etilēnglikola dimetakrilātā. Monofunkcionālie monomēri: etilmetakrilāts un hidroksietilmetakrilāts tiek pievienoti šķīduma viskozitātes samazināšanai. Uzklātā slāņa cietēšana notiek bifunkcināliem un monofunkcionāliem monomēriem kopolimerizējoties istabas temperatūrā iniciatora benzoilperoksīdu klātienē [6, 7].

Praksē lineārs polimērs tiek izmantots pulvera veidā. Tas tiek izšķīdināts mazmolekulāru monomēru maisījumā tieši uz substrāta (naga). Iegūtā šķīduma viskozitāte ir liela (70 - 90 Pa·s). Tāpēc uzklāšana prasa 5 - 10 min vienam nagam [4, 6, 7, 8, 9,10].

Šādi iegūtam pārklājumam ir ievērojami augstāki fizikāli mehānisko īpašību rādītāji ($E = 1500 - 3000$ MPa), salīdzinot ar pārklājumiem, kas iegūti no polimēra šķīduma. Sacietējis pārklājums noturīgi saistās ar dabīgo nagu, ir triecienizturīgs, ciets un parasti tiek noņemts pēc 4 ned, kad dabīgais nags ir ataudzis un pārklājums zaudējis savu estētisko funkciju. Pārklājuma noņemšana iespējama divos veidos: izturot to acetona (40 min) vai noslīpējot mehāniski. Abas pārklājuma noņemšanas tehnoloģijas būtiski traumē dabīgo nagu [3, 6, 9, 10].

Šī pārklājuma trūkumi ir tā sarežģītā uzklāšanas tehnoloģija (3 h), traumējošā pārklājuma noņemšana (1 h tiešā saskarsme ar šķīdinātāju) un lielais kopolimerizācijas reakcijā izdalītais siltuma daudzums, kas var kairināt dabīgo nagu [4, 6, 7, 8, 9,10].

1.4.3 UV aktivācijas ceļā polimerizēties spējīgu bifunkcionālu vai vairākfunkcionālu monomēru savstarpējs šķīdums

Šī tipa pārklājumu pamat sastāvdaļa ir polimerizēties (kopolimerizēties) spējīgu bifunkcionālu (vai vairāk funkcionālu) monomēru savstarpējs šķīdums, kas cietē UV aktivētos kopolimerizācijas procesos, veidojoties sazarotām un šķērssaistītām polimēra struktūrām, ko pēc funkcionēšanas laika beigām šķīdinātāju klātbūtnē iespējams sagraut [4, 6].

Pārklājuma sastāvs sīkāk tiks apskatīts turpmākajās nodaļās (1.5. nod.)

Šo kompozīciju nelielās viskozitātes dēļ (4,3 - 6,7 Pa·s, pie 25 °C, noteikts ar 20 apgr./min) tā uzklāšanu var veikt arī nekvalificēts lietotājs. Uzklātais slānis cietē UV starojumā 30 līdz 60 s [6, 7, 8].

Gaisā cietējošam pārklājumam tā virspusē izveidojas skābekļa inhibīcijas slānis, kur skābekļa ietekmē monomēru polimerizācija tiek kavēta. Tādējādi virsējais pārklājuma slānis paliek nopolimerizējies un ir jāaizvāc [20, 21, 23]. Šo blakusparādību iespējams ierobežot pārklājumu pirms polimerizācijas pārklājot ar gaismas caurlaidīgu polimēru plēvi, piem., PE 50 μ [20], taču tā kā praksē dabīgie nagi netiek pārklāti, tad šis aspekts tiek uzskatīts kā tradīciju un industrijas pieņemts tehnoloģiskais pārklājuma iegūšanas solis [13, 20].

Tā fizikāli mehāniskās īpašības ir robežās starp pirmā un otrā tipa pārklājumiem (elastības modulis E robežās no 50 MPa līdz 500 MPa, trūkšanas pagarinājums ϵ_B robežās no 20 % līdz 160 %) [24, 25, 26, 27].

Iegūtā pārklājuma noturība ir mazāka nekā otrā tipa pārklājumiem (2 - 4 nedēļas) [9, 10].

Pārklājuma noņemšana aizņem 10-30 min, to uzbriedinot kosmētiskā atļautos šķīdinātājos. Šī tipa pārklājumu ilgstoši lietojot naga plāksne kļūst trausla un plāna [3, 5, 8, 9, 11, 23]. Tāpēc tiek meklētas arvien jaunas iespējas un jaunas sastāvā ieejošas komponentes, kas ļautu iegūt pārklājumus ar pagarinātu lietošanas laiku (4 nedēļas), bet ar īsāku pārklājuma noņemšanas laiku (5 - 10 min).

Šī pārklājuma aizņemtā tirgus daļa arvien palielinās. Pēc kompānijas *Kinetics Nail Systems* datiem tā aizņem 20 % no vairumtirdzniecības tirgus un 60 % no profesionālo lietotāju tirgus [13].

Šādu pārklājumu izveidošana saistīta ar samazinātu gaistošo organisko savienojumu un mazāku enerģijas patēriņu pārklājuma iegūšanai [20, 21, 28, 29].

1.5 ŠĶĒRSSAISTĪTU SISTĒMU SASTĀVS

Bifunkcionāli vai vairāk funkcionāli monomēri ir lakas pamatsastāvdaļa. Lakas satur arī citas komponentes.

Iespējamais laku sastāvs tiek aplūkots zemāk.

1. Bāzes diakrilāti (BDA). Visbiežāk izmanto akrilātus, (akrilskābes ēsterus), kas UV staru ietekmē polimerizējas, veidojot trīsdimensionālas šķērssaistītas struktūras. Šīs struktūras nosaka pārklājuma pamatīpašības [2, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 20, 21, 26].

Svarīgs izmantojamā bāzes diakrilāta rādītājs ir virknes garums starp akrilātu gala grupām. Tam jābūt pietiekami lielam, lai nodrošinātu nepieciešamo šķērssaistītā karkasa spēju deformēties. Šādi BDA pieder oligomēru klasei [20, 21]. To viskozitāte atrodas robežās 15 - 100 Pa·s, kas ir pārāk liela lakas veidošanai.

2. Komonomēri (KM). Pateicoties salīdzinoši nelielai molekulmasai, to viskozitāte ir neliela 10 mPas un tos izmanto sistēmas viskozitātes samazināšanai līdz 3 – 6 Pa·s. KM kopolimerizējoties ar BDA, iebūvējas šķērssaistītajās 3D struktūras, to retinot [20, 21, 23].

3. Fotoiniciatori, kas iniciē polimerizācijas norisi UV staru ietekmē [10, 20, 28].

4. Lineāri polimēri, kas šķīst bāzes diakrilātu (BDA) un komonomēru (KM) savstarpējā šķīdumā. Aizņemot zināmu tilpumu, tie retina kopolimerizācijas veidojošos 3D režģi, ietekmējot sistēmas īpašības kopumā [9, 22, 31 - 56]. Būtiska polimēra komponentes funkcija ir atvieglot sacietējuša pārklājuma aizvākšanu: iztuot šķīdinātājā, polimērs uzbriest un spriego 3D režģi.

Papildus piedevas var darboties kā antisedimentācijas piedevas sistēmās, kurās tiek ievadīti pigmenti [30, 32, 34, 35, 46, 51, 57, 58, 59].

5. Pigmenti, kas piedod pārklājumam krāsu [36, 38].

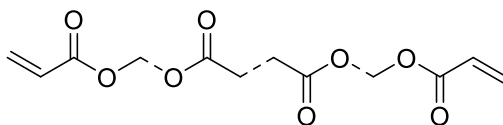
Turpmāk sistēmā ieejošās komponentes ir aprakstītas sīkāk.

1.5.1 Sistēmā ieejošo BDA un KM izvēles ierobežojumi

Kā BDA izmanto dažādus akrilātus. Akrilāti polimerizējas daudz ātrāk nekā metakrilāti, taču abus šos savienojumu veidus bieži apzīmē par akrilātiem [29, 36].

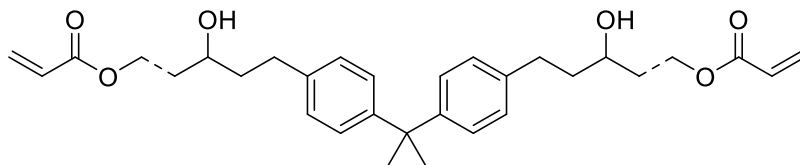
UV starojumā cietējošu pārklājumu iegūšanai pielietojumu atraduši vairāki diakrilātu veidi (dotas shematiskas šo savienojumu formulas (1,2,3)) [20, 21, 26, 29, 36, 60 - 66]:

1. Poliesterakrilāti:



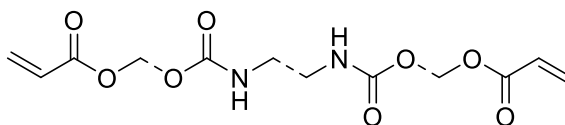
(1)

2. Epoksiakrilāti:



(2)

3. Uretānakrilāti:



(3)

Diakrilātu svarīgākās īpašības, kas kvalificējas kā priekšrocības vai trūkumi tos izmantojot pārklājumu iegūšanai uzskaitītas zemāk.

Poliesterakrilātiem ir raksturīgs plašs viskozitātes apgabals (0,05 - 15 Pa·s pie 25 °C). Tiem piemīt labas pigmentu slapēšanas īpašības un tie viegli saistās ar neporainiem substrātiem. Taču poliesterakrilātiem ir raksturīga maza deformēšanās spēja - zem 10 %; zema ķīmiskā izturība un mazmolekulāriem savienojumiem raksturīga vāja reaģētspēja [60, 65, 66].

Epoksiakrilātiem piemīt liela viskozitāte un to veidotajiem pārklājumiem ir labs spīdums. Epoksiakrilāti nodrošina labu adhēziju ar substrātu un uzlabo pigmentu slapināšanas spējas. Tie ļoti ātri polimerizējas un veido cietus un izturīgus pārklājumus. To lielākais trūkums ir ierobežota deformējamība: trūkšanas pagarinājums pārklājumiem maksimāli sasniedz 10 % [61, 62, 64].

Uretāna akrilātu bāzes diakrilātiem (BDA) ir ļoti plašs mehānisko īpašību spektrs. Viskozitāte un cietēšanas ātrums variē plašās robežās, kas ļauj piemēklēt nepieciešamos oligomērus, lai precīzi plānotu gala pārklājuma īpašības [18, 20, 21, 22, 23, 26, 60, 63, 64].

Uz dabīgajiem nagiem vispiemērotākie ir bifunkcionālu vai vairākfunkcionālu uretāna akrilātu maisījumi. Uretāna akrila oligomērus arī visplašākajā klāstā piedāvā izejvielu ražotāji, ļaujot ES Kosmētikas regulas prasībām piemēklēt atbilstošās izejvelas kosmētiskā izmantojamiem pārklājumiem [67].

Jo lielāka ir oligomēra funkcionalitāte aktīvo grupu daudzums (funkcionalitāte 2-6), jo reaģētspējīgāku un cietāk polimerizētu pārklājumu ar labāku nodilumizturību un ķīmisko izturību ir iespējams iegūt [20, 21, 26, 64].

Šiem BDA ir lielāka viskozitāte (50 - 100 Pa·s) nekā pārklājumam izvirzītajās prasībās, tāpēc ir jāmeklē iespējas kā sistēmu padarīt mazāk viskozu [38].

No patentu pieteikumiem ir redzams, ka viena no iespējām ir ievadīt sistēmā atsevišķus kosmētikā atļautus mazviskozus šķīdinātājus (etilacetātu, butilacetātu, acetonu, izopropilspirtu u.c.), jo jau nelielā koncentrācijā šķīdinātāji efektīvi samazina sistēmas viskozitāti [4, 6, 7, 8, 9, 10]. Taču ienesot sistēmā šķīdinātājus, to papildus nepieciešams stabilizēt, lai samazinātu pigmentu sedimentācijas risku. Patentu pieteikumos tiek norādīts, ka šādām sistēmām pievieno bentonītus (*Stearalkonium Bentonite*) un hektorītus (*Stearalkonium Hectorite*) [8, 9, 10], tomēr mēs savos pētījumos, šo viskozitātes samazināšanas iespēju neizskatām, lai nerastos spēkā esošo patentu pārkāpums. Sistēmas viskozitātes samazināšanai tiek izmantoti mazmolekulāri komonomēri.

Komonomērus (KM) izmanto, lai kontrolētu maisījuma viskozitāti (KM viskozitāte 5 - 10 mPa·s), bet tie ietekmē gan polimerizācijas laiku, gan polimerizētā pārklājuma īpašības. KM efektīvi samazina maisījuma viskozitāti, paātrina polimerizācijas tempu, taču izmaina polimerizēta pārklājuma 3D režģi, to retinot. KM un BDA ķīmiskā struktūra ietekmē gan gala pārklājuma, gan nereaģējušās kompozīcijas īpašības [20, 21, 23, 26, 27]. Dažiem no bieži izmantotajiem akrila monomēriem (īpaši mono funkcionālajiem akrila monomēriem) piemīt asa smarža, tie ir gaistoši un kairinoši acīm un ādai. Pateicoties to mazajai molekulmasai papildus problēmas var sagādāt neizragējuši monomēri un polimerizācijas laikā var būt novērojama pārklājuma saraušanās. Šie ir faktori, kas vājina adhēziju ar substrātu [21, 25, 63, 68, 69, 70].

Monomēru izvēli kosmētikā pielietojamam pārklājumam ierobežo tā molekulmasa un tā veids, jo mazmolekulāriem savienojumiem ir tendence iesūkties naga plāksnē un tādējādi radīt draudus cilvēka veselībai. Šo risku apraksta monomēru primārais kairinājuma indekss (PII, *eng. - primary irritation index*), kas, piemēram, akrilātiem un epoksīdu monomēriem ir mazāks nekā metakrilātiem [71, 72].

Piemēram, metilmetakrilāts ar molekulmasu 100,12 g/mol sākotnējos pētījumos tika izslēgts balstoties uz ASV FDA (*Food and drug association*) aizliegumu 1947. gadā to 100 % tīru izmantot nagu pārklājumu modelēšanā [73]. Lai gan mazākās koncentrācijās tas ir atļauts lietošanā, ir vairāki pētījumi, kas pierāda tā kairināmības, iekaisuma risku un spēju migrēt dziļāk epidermā un dermā [14, 71, 72].

Izvēloties BDA un KM nagu pārklājumiem lietošanai kosmētikā ir jāievēro ES Kosmētikas regulas Nr. 1223/2009 prasības [67], kas nosaka, ka kopējais sistēmā esošais inhibitoru: hidrohinona (HH) un hidrohinona monometilēstera (MeHH) saturs sistēmā nedrīkst pārsniegt 200 ppm. Tie tiek pievienoti BDA un KM ražošanas procesā kā to stabilizatori [14, 71, 72].

Pārklājuma specifiskie ierobežojumi būtiski sašaurina iespējamo izejmateriālu izvēles klāstu, tāpēc pārklājuma attīstības procesā ir lietderīgi un vēlams sastāvā ienest arī ne-reaktīvus polimērus, kas parasti nesatur inhibitorus.

1.5.2 Fotoiniciatori

Brīvo radikāļu polimerizācijā tiek izmantoti fotoiniciatori, kas absorbē UV starojuma enerģiju un ģenerē brīvos radikāļus. Šī metode ir visplašāk izplatīta komerciālu pārklājumu iegūšanai, kur pamatizejvielas ir akrila un metakrila grupas saturoši monomēri [20, 27, 28, 29].

Izvēloties fotoiniciatoru kosmētikā izmantojama pārklājuma iegūšanai jāņem vērā nozarē izmantotā gaismas avota starojuma spektrs. Parasti ražotājs tirgū piedāvā savu pārklājumu un tam paredzētu UV starojuma devēju (lampu), bet ļoti bieži šīs ražotāja rekomendācijas netiek ņemtas vērā un tiek izmantoti ļoti dažādu ražotāju UV starojuma gaismas avoti. Visplašāk nozarē tiek izmantotas lampas ar spektru 390-420 nm, parasti ar spektra maksimumu 405 nm [1, 2, 3].

Būtisks ierobežojums fotoiniciatora izvēlē ir to toksiskums [74, 75]. Piemēram, visefektīvākais un visplašāk lietotais fotoiniciators līdz 2014. gadam bija 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfinoksīds (TPO), kuram ir ļoti laba šķīdība akrila monomēros un tā absorbcijas spektrs (360-400 nm) sakrīt ar nozarē visplašāk izmantoto gaismas avota spektru (360-400 nm) [2, 3]. Taču pēc ES *Scientific Committee on Consumer Safety (SCCS)* 2014.g. 27. martā izdotā dokumenta "*Opinion on Trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide (TPO)*" šī fotoiniciatora izmantošana kosmētikas nozarē ir ierobežota. SCCS ieteiktā drošā koncentrācija ir 5% TPO [74], lai gan arī šajā lietošanas apgabalā fotoiniciators tiek uzskatīts kā vidēji spēcīgs ādas kairinātājs [74]. Ņemot vērā iepriekš minēto informāciju šis fotoiniciators turpmākajos pētījumos vairs netiek izmantots.

Fotoiniciatora daudzuma samazināšana ir iespējama izmantojot akrilāta monomērus un oligomērus ar lielu reaktivitāti. Tas ļauj radikāļu tipa polimerizāciju ierosināt ar nelielu fotoiniciatora daudzumu [21]. Neliels fotoiniciatora daudzums (1 - 3 %) ir ieteicams arī, lai polimerizācijas laikā izdalītais siltuma daudzums būtu pēc iespējas mazāks un sasniegtā maksimālā temperatūra uz dabīgā naga virsmas nepārsniegtu 70 °C [3]. Parasti polimerizācijas reakcijas temperatūras maksimumu sasniedz pirmajās 2 - 3 sekundēs. Šajā mirklī tiek izdalīts arī vislielākais siltuma daudzums, kas var kairināt dabīgo nagu [3, 5, 12, 45, 72].

Fotoiniciatora daudzums sistēmai jāpielāgo sevišķi rūpīgi, lai izdalītais siltuma daudzums nepārsniegtu 70 °C, taču polimerizācijas reakcijai jānorisinās 30 s vai 60 s laikā (nozares tradīcija un tirgus prasība) [2, 4, 6, 7, 8]. Kompromisa atrašanai starp fotoiniciatora aktivitāti, daudzumu un oligomēru, monomēru reaktivitāti var palīdzēt dažādu neaktīvu polimēru pievienošana kopējai sistēmai, kas samazinātu polimerizācijas ātrumu un izdalītā siltuma daudzumu, lai izvairītos no temperatūras izraisītā kairinājuma.

Pētījumos izmantotais fotoiniciators ir 2,4,6-trimetilbenzoilfenil fosfāts (TMBFF).

1.5.3 Pigmenti

Krāsotu pārklājumu iegūšanai pārsvarā izmanto pigmentus. Izmantojamie pigmenti ir gan neorganiskas dabas, gan organiskas. Organiskiem pigmenti ir ar krāsvielu piesūcinātas neorganiskas cietas vielas daļiņas (*eng: lake*) [76].

Krāsvielas tīrā veidā netiek izmantotas, jo tām ir vairāki trūkumi: pirmkārt tās ir caurspīdīgas un nespēj nodrošināt nepieciešamo segtspēju, otrkārt tās nav stabilas redzamajā gaismā, treškārt pārklājums, kas satur krāsvielas, iekrāso ādu un naga plāksni [77].

Pigmentiem salīdzinoši ar krāsvielām piemīt sekojošas priekšrocības: pigmenti spēj nodrošināt nepieciešamo segtspēju un pārklājuma krāsas stabilitāti (nemainīgumu) laikā [78].

Dabīgo nagu pārklājumiem tiek izmantoti tikai kosmētikā lietošanai atļautie pigmenti [67].

Zemāk ir dots saraksts ar populārākajiem pigmentiem un to kosmētikas krāsvielu indeksiem (tabula 1.5.1.).

1.5.1.Tabula

Izmantoto pigmentu kosmētikas krāsvielu indeksi un ķīmiskie nosaukumi

Pigmenta nosaukums	Kosmētikas krāsvielas indekss	Ķīmiskais nosaukums
White	CI 77891	Titāna dioksīds
Red 170	CI 15865	dinātrijs 4-[(5-hloro-4-metil-2-sulfonātfenil)azo]-3-hidroksi-2-naftoāts un tā sāļi
Red 48	CI 12475	4-(2-(4-karbamoilfenil)hidrazono)-N-(2-etoksifenil)-3-okso-3,4-dihidronaftalēna-2-karboksi amīds
Red 21	CI 45380	Dinātrijs 2-(2,4,5,7-tetrabroma-6-oksīda-3-oksoksantēna-9)benzoāts
Red 6 lake	CI 15850	Dinātrijs 3-hidroksi-4-[(4-metil-2-sulfonātofenil)azo]-2-naftoāts
RED 34 lake	CI 15880	Kalcija 3-hidroksi-4-[(1-sulfonāta-2-naftilāta)azo]-2-naftāts
Red iron oxide	CI 77491	Dzelzs oksīds
Yellow 5 lake	CI 19140	Tri-nātrijs 5-hidroksi-1-(4-sulfofenil)-4-(4-sulfofenilazo)pirazola-3-karboksilāts
Black iron oxide	CI 77499	Trīskāršā dzelzs tera oksīds
Violet 2	CI 60725	1-hidroksi-4-(p-toluidīna)antrakinons
Blue 1	CI 42090	Dihidrogēna (etil)[4-[4-[etil(3-sulfonātofenila)]amino]-2'-sulfonātofenilidēna]cikloheksa-2,5-dien-1-ilidēns](3-sulfonātofenil)amonija, dinātrijs sāls
Ultramarine	CI 77007	Lazurīts
Black 2	CI 50420	Sulfonēts nigrosīns

1.5.4 Lakas kompozīcijā ieejošās piedevas

Svarīgākā šo piedevu funkcija ir izkliedēties monomēru veidotajā 3D režģī un atvieglot pārklājuma noņemšanu [4, 6-10].

Piedevas ietekmē pašu polimerizācijas procesu un izveidotā režģa struktūru: šķērssaistīšanās pakāpi un konfigurāciju [47].

Piedevas pievieno arī, lai kontrolētu nepolimerizētas sistēmas viskozitāti, uzlabotu pigmentu slapināšanu un disperģēšanu, mazinātu pigmentu sedimentācijas risku [30, 33, 44, 45, 47, 48].

Visplašāk literatūrā apskatītā piedeva ir pirogēna silika jeb nano-silika – nanoizmēru daļiņu silīcija dioksīds. Šo piedevu plaši pielieto pārklājumos, lai samazinātu pigmenta daļiņu sedimentācijas iespējamību. Pievienojot sistēmai siliku, iespējams kontrolēt sistēmas viskozitāti kā arī piedot tai tiksotropas īpašības [30, 32, 34, 35, 36, 38].

Visu iepriekšējo pētījumu mērķis ir bijis radīt pārklājumus ar ilgtermiņa īpašībām [24, 25], bet tikai pēdējos gados ir pieaudzis pētījumu daudzums pārklājumu jomā, kas apskata videi draudzīgāku pārklājumu izveides iespējas [20, 21]. Celuloze un tās atvasinājumi [31], hitozāns un citi biopolimēri [39, 40-44] tiek pētīti pārklājumos, lai uzlabotu to ekoloģisko profilu [40, 41], īpaši, ja pārklājumi tiek izstrādāti medicīnas, zobārstniecības vai kosmētikas vajadzībām [11, 12, 40, 41, 33, 79, 80].

UV aktivēti pārklājumi kosmētikā atšķiras no citu nozaru pārklājumiem, jo tiem nepieciešama īslaicīga noturība (4 nedēļas) un tiem jāpiemīt arī vienai papildus īpašībai, kuru citas nozares uzskata par trūkumu – pārklājumam jābūt viegli noārdāmam un aizvācamam, tiklīdz tas ir beidzis funkcionēt (dabīgais nags ir ataudzis un estētiski pārklājums ir zaudējis savu funkcionalitāti) [4-12, 45, 72].

Viegla noņemšana nozīmē pārklājuma šķīdību/uzbriešanu šķīdinātājos, ko izmanto kosmētikas nozarē un kas cilvēkiem nav toksiski (acetons, butilacetāts, etilacetāts, izopropilspirts). Tā kā pārklājuma veidošanās procesā veidojas šķērssaites un izveidojas trīsdimensionāls tīkls, tā uzbriešana cilvēka veselībai nekaitīgos šķīdinātājos ir ļoti problemātiska [3].

Lai risinātu šo tehnisko jautājumu, sistēmai pievieno piedevas, kas kavē blīva polimēru tīkla veidošanos polimerizācijas procesā un veicina gatava pārklājuma uzbriešanu un šķīdību šķīdinātājos pārklājuma noņemšanas procesā [4, 6, 7, 8, 9, 10]. Tirgū ir sastopamas tikai dažas piedevas, kas tiek izmantotas nagu pārklājumu industrijā [30, 31, 32, 33, 34]. Plašāk izmantotās piedevas pārklājumu nozarē apkopotas 1.5.2. tabulā.

Pārklājumu nozarē plašāk izmantotās piedevas

Piedeava	Priekšrocības	Trūkumi	Literatūrs avots
Silīcija dioksīds, pirogēna silika	Tiek izmantots kā reoloģijas aģents, kas kontrolē viskozitāti un plūstamību. Ļauj pigmentētu sistēmu pigmentiem disperģēties nepolimerizētajā kompozītsistēmā un maksimāli samazina sedimentācijas un sinerēzes riskus.	Sarežģīts optimālākā silīcija dioksīda veida piemeklēšanas process. Sarežģīta savietošanās tehnoloģija.	30, 32, 34, 38, 46, 51, 58
Celulozes acetāta butirāts (CAB)	Piemīt laba izturība pret UV starojuma iedarbību, nedzeltē. CAB pievienošana ļauj kontrolēt sistēmas viskozitāti; paātrina pārklājuma žūšanas laiku, uzlabo starpvirsmu adhēziju un veic arī pigmenta disperģēšanas funkciju. Tas uzbriest šķīdinātājā, atvieglojot pārklājuma noņemšanu. CAB saturošiem pārklājumiem raksturīgs virsmas spīdums.	Koncentrācijās virs 5% ievērojami palielina sistēmas viskozitāti.	6 - 10, 22, 43, 47 - 54
Nitroceluloze (NC)	NC piemīt labas plēves veidošanas īpašības. Tas uzbriest šķīdinātājā, atvieglojot pārklājuma noņemšanu.	Piedod pārklājumam dzeltenu nokrāsu un laikā var dzeltēt.	8, 42, 44
Saharozes benzoāts (SB)	Piemīt laba izturība pret UV starojuma iedarbību. SB uzlabo pārklājuma virsmas spīdumu; darbojas kā plastifikators; palielina virsmas nodilumizturību un cietību.	Grūti izšķīdināms.	3, 6, 7

1.6 APSTĀKĻU UN KOMPONENTU IETEKME UZ DABĪGO NAGU

1.6.1 UV starojuma ietekme

Mūsdienās, pieaugot UV staru lampu lietojumam nagu kosmētikā, aktuāls jautājums ir par to drošību. Pasaules veselības organizācija ir klasificējusi UV starojumu kā vienu no potenciāli vēzi izraisošiem faktoriem, tāpēc svarīgi ir noskaidrot, vai tas attiecas arī uz to UV starojumu, ko klients saņem manikīra salonā, apstarojot UV-gaismā cietējošo nagu pārklājumu [81 - 86].

Ir pētnieki, kas audzēju risku pilnībā noraida, pamatojot ar to, ka pārbaudītās UV staru nagu lampas emitē ļoti nelielu UV daudzumu, kas ir mazāks, kā saules gaismai [81, 82]. Tam nepiekrīt citi zinātnieki [83, 84], uzskatot, ka šī joma jāpēta arī turpmāk. Lindseja Šipa [83] norāda, ka UV lampas un to izmantošanas paradumi, tostarp biežums, ir ļoti atšķirīgi, un tas ievērojami ietekmē risku. Tomēr, pētot situāciju skaistumkopšanas salonos, Šipa secina, ka arī pie biežas lietošanas kopējais risks ir ļoti zems. Riska samazināšanai var izmantot UV-A aizsargcimdus (atsedzot tikai apstarojamo vietu) un saules aizsargkrēmus. Ir pāris ziņojumi par ļaundabīgiem audzējiem, taču jāatceras, ka tos var izraisīt dažādu faktoru mijiedarbība, un nav iespējams novērtēt, kā to ir veicinājusi tieši apstarošana UV staru nagu lampā [83, 84].

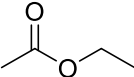
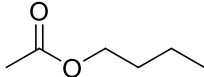
Kopumā jāsecina, ka samērīgi lietojot UV staru nagu lampas (pāris reizes mēnesī), to radītais risks ir ļoti zems. Ja gadījumā tās jāizmanto ļoti bieži, tad lielākai drošībai var izmantot speciālus cimdus vai aizsargkrēmus [82].

1.6.2 Šķīdinātāju ietekme uz dabīgo nagu

Pagaidu pārklājuma noņemšanai tiek izmantots kosmētikā atļautu šķīdinātāju maisījums, kas sastāv no acetona, etilacetāta un butilacetāta, vai atsevišķi kāds no šiem šķīdinātājiem (1.6.1. tabula).

1.6.1. tabula

Šķīdinātāju struktūrformulas un vispārīgās īpašības

Šķīdinātājs/ īpašības	Acetons	Etilacetāts	Butilacetāts
Acetona struktūrformula un molekulas modelis			
Molmasa, g/mol	58,08	88,105	116,16
Blīvums, g/cm ³	0,790	0,897	0,882
Kušanas temp., °C	-94,9	-83,6 °C	-78 °C
Viršanas temp., °C	56,3	77,1	126.1

Visbiežāk un vislielākā koncentrācijā nagu pārklājumu noņemšanai tiek izmantots acetons [6 - 10, 87, 88].

Acetona trūkums ir tā negatīvā ietekme uz cilvēka organismu: tas noārda dabisko ādas aizsargslāni un bojā ādas un naga struktūru. Acetons sausina naga plāksni un izjauc dabīgo eļļas un ūdens līdzsvaru naga plāksnē. Acetons saskaroties ar dabīgo nagu un ādu var izraisīt ādas apsārtumu un kairinājumu. Regulāra un ilgstoša kontakta gadījumā acetons ādu padara sarkanu, sausu un sasprēgājušu, nagus - sausus, mīkstus un trauslus [89, 90, 91].

Meistari, kas diendienā strādā ar acetonu to uzņem elpojot. Acetons var radīt apdegumus acīm, degunam un kaklam. Apdegums kairina acis, acis sāk asarot, var būt apgrūtināta elpošana. Acetona ieelpošana var izraisīt galvassāpes, sliktu dūšu, reiboni vai miegainību. Acetons ir viegli uzliesmojoša viela, tāpēc to nedrīkst turēt viegli uzliesmojošu priekšmetu tuvumā. Tiklīdz acetons ir nokļuvis uz ādas vai acīs, tas jānoskalo ar siltu ūdeni [88, 89, 90, 91].

Reizēm pārklājuma noņemšanai izmanto arī acetona maisījumu ar etilacetātu un butilacetātu. Etilacetāts (etiķskābes etilesteris) ir bezkrāsains, gaistošs šķidrums ar jauku smaržu [92].

Etilacetāta negatīvā ietekme uz cilvēka organismu nav tik izteikta kā acetonam, bet lietojot to vienu pašu UV polimerizētu pārklājumu izšķīdināšanai, tas prasa pārāk ilgu laiku (24 - 48 h), tāpēc to pievieno acetona un citu šķīdinātāju maisījumam, lielākoties tā aromāta dēļ [3].

Butilacetāts ir toksiska viela, kas izraisa dermatītu, aknu un plaušu bojājumus [93, 94, 95].

Arī butilacetātu lielākoties pievieno acetona maisījumam, tā aromāta dēļ, jo viens pats šķīdinātājs polimerizētu pārklājumu spēj sagraut tikai vairāku stundu laikā (> 48 h) [3].

Mazāka saskarsme ar šķīdinātāju un īsāks ekspozīcijas laiks pārklājuma izšķīdināšanai un noņemšanai uzlabotu gan manikīra meistarību darba vides apstākļus, gan klientu nagu stāvokli, tāpēc pētāmais un attīstāmais UV staros cietējošais pārklājums ir produkts, kura attīstība ir svarīga visām nagu pārklājuma dzīves ciklā iesaistītajām pusēm.

Pēdējos gados ir izveidots plašs jaunu UV staros cietējošu pārklājumu klāsts. Tomēr šiem jaunajiem pārklājumiem šobrīd ir daudz trūkumu gan no patērētāja skatu punkta (sarežģīta un ilga noņemšana, prasījumiem neatbilstošas reoloģiskās un mehāniskās īpašības), gan no pētnieku puses (nezināmas izcelsmes un satura izejvielas). Šāda tipa pārklājumi ir aprakstīti lielākoties tikai patentu pieteikumos un atrodamā informācija zinātniskajā literatūrā ir ļoti skopa. Pārklājumu izstrādes, pētniecības un testēšanas metodoloģija praktiski vispār literatūrā nav aprakstīta un ir iegūstama tikai komunikācijā ar nozares ražošanas speciālistiem.

Pētījumu gaitā nepieciešams gan atrast sistēmas pamat komponentes, gan noteikt to ietekmi uz pārklājumu īpašībām, gan meklēt dažādas piedevas, kas spētu uzlabot pārklājuma degradēšanos šķīdinātājos, gan izstrādāt testēšanas metodoloģiju jaunu pārklājumu izstrādei.

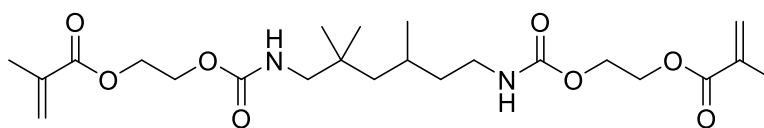
2 METODISKĀ DAĻA

2.1 IZEJMATERIĀLU RAKSTUROJUMS

2.1.1 Bāzes uretāndiakrilāti

Kā pamatkomponentes UV aktivētas polimerizācijas kompozīciju veidošanai izmantots *Exothane* saimes diuretāndiakrilātus (ražotājs *Esstech Ltd*), kas pamatā ir atšķirīgas uzbūves alkildiuretāndiakrilātu (piem., trimetilheksildiuretāndiakrilāts, 2.1.1. att.) k: *Exothane 8* (E8), *Exothane 10* (E10) un *Exothane 26* (E26) (tabula 2.1.1.), kompozīcijas [97].

Precīzu produkta sastāvu ražotājs neizpauž.



2.1.1. att. Trimetilheksildiuretāndiakrilāta formula

2.1.1. tabula

Exothane saimes uretāndiakrilātu raksturlielumi (ražotāja noteikti)

Nosaukums/ raksturlielums	<i>Exothane 8</i>	<i>Exothane 26</i>	<i>Exothane 10</i>
Saīsinājums	E8	E26	E10
Molekulmasa, g/mol	600 – 1300	700 – 1400	400 – 1000
Pievienotie inhibitori, ppm:			
Hidrohinona metil ēteris (MeHQ)	8	22	29
Butilhidroksitulols (BHT)	584	586	3730
UV iniciētas polimerizācijas produkta īpašības ¹			
Stiepes robežspriegums, N/mm ²	17	6	29
Elastības modulis, MPa	76,1	17	345
Trūkšanas pagarinājums, %	79	46	64
Viskozitāte, Pa·s	31,5	16,2	72,1

¹ Polimerizēšanas apstākļi: 600 vatu UVA lampa, iniciators - 3 % *Esacure KTO46*, polimerizācijas laiks – 60 s. Paraugi gatavoti izmantojot ASTM D 638-10 standartu.

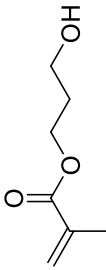
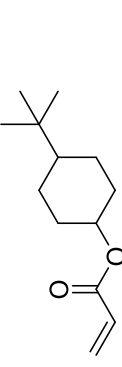
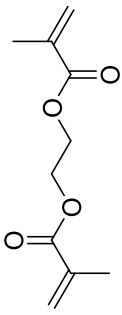
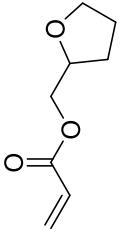
Konkrēti šie *Exothane* diakrilātu (DA) tipi izvēlēti galvenokārt tāpēc, ka to fotopolimerizācijas produkti uzrāda lielu elastības moduļa vērtību (17 – 345 MPa) un vienlaicīgi pietiekami lielu deformējamību (trūkšanas pagarinājums 46 – 79 %).

2.1.2 Komonomēri

Kā komonomēri (KM) izmantoti vairāki akrilāti, ar mazu viskozitāti (tabula 2.1.2.).

2.1.2. tabula

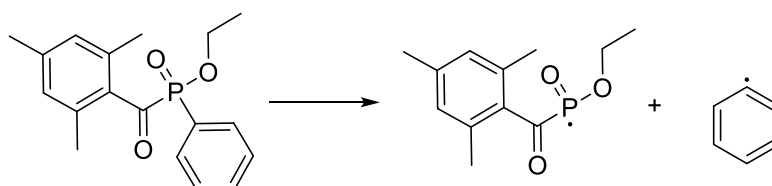
Izmantoto komonomēru raksturlielumi

Kīmiskais nosaukums	Hidroksipropilmetakrilāts (“ <i>Esstech Ltd</i> ”)	Terc-butilcikloheksilakrilāts (“ <i>Sartomer Ltd</i> ”)	Etilēnglikoldimetakrilāts (“ <i>Sartomer Ltd</i> ”)	Tetrahidrofurfurilakrilāts (“ <i>Sartomer Ltd</i> ”)
Saīsinājums	HPMA	TBCHA	EGDMA	THFA
Struktūrformula				
Molekulmasa, g/mol	144.17	210.31	198.22	156.18
Funkcionalitāte	1	1	2	1
Viskozitāte, mPa·s	12,5	19,22	13,58	17,82

2.1.3 Fotoiniciators

Balstoties uz patentu izpēti, izejvielu ražotāja ieteikumiem un izmantotās UV lampas spektra diapazonu, kā fotoiniciators tika izmantots 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfāts (TMBFF), kura UV absorbcijas spektrs ir tuvs prasītajam: (390 - 420 nm). Piegādātājs BASF, tirdzniecības nosaukums *Lucirin TPO_L* (2.1.2. att.).

Tas ir fotoiniciators, kas absorbējot UV starojumu veido fenil- un fosfonil- radikāļus, kuri ierosina akrilātu polimerizācijas reakcijas [28, 69, 98]:

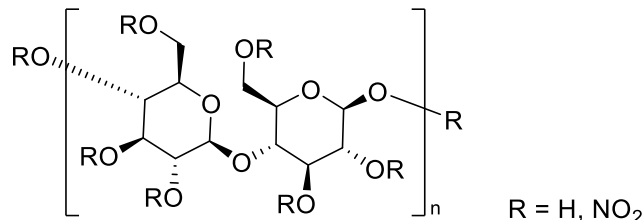


2.1.2. att. 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfāta reakcijas shēma absorbējot UV starojumu

2.1.4 Piedevas un pigmenti

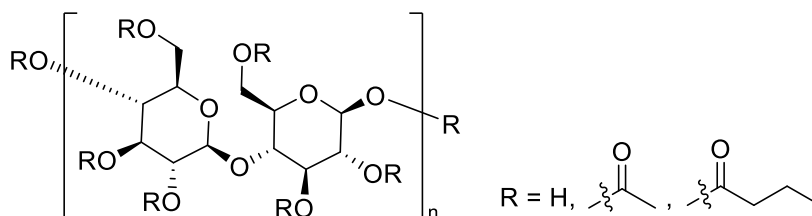
Pētījumos izmantotās piedevas ir:

1. Nitroceluloze E400 (NC, *Dow Europe*) (2.1.3. att.) [99, 100].



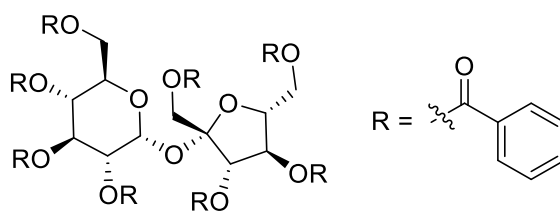
2.1.3. att. Nitrocelulozes struktūrformula [99]

2. Celulozes acetāta butirāts (CAB-551-0.2, *Eastman*), butirāt grupu saturs - 52 masas %, molekulmasa $M_n = 30\,000$ (2.1.4. att.) [101, 102, 103].



2.1.4. att. Celulozes acetāta butirāta struktūrformula [101]

3. Saharozes benzoāts (Miramer SB, *Miwon*), molekulmasa $M_n = 1110$ (2.1.5. att.) [106].



2.1.5. att. Saharozes benzoāta struktūrformula [106]

4. Pirogēns silīcija dioksīds: (daļiņu izmēri 1-10 μm)

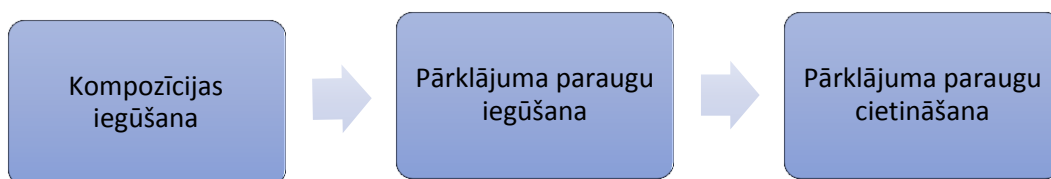
- HDK H15, *Wacker*, hidrofobs, īpatnējā virsma (BET) 130 -170 m^2/g ;
- HDK N20, *Wacker*, hidrofilis, īpatnējā virsma (BET) 200 m^2/g ;
- HDK H20, *Wacker*, hidrofobs, īpatnējā virsma (BET) 200 m^2/g ; [104, 105].

Pētījumos izmantotie pigmenti ir:

- Baltais pigments TiO_2 , *Durlin*, Francija;
- Sarkanais pigments RED 170, *Kromachem*, Vācija. CI 15865, ķīmiskais nosaukums: dinātrijs 4-[(5-hloro-4-metil-2-sulfonātfenil)azo]-3-hidroksi-2-naftoāts un tā sāļi (eng: Disodium 4-[(5-chloro-4-methyl-2-sulphonatophenyl)azo]-3-hydroxy-2-naphthoate and its permitted lakes and salts) [191]
- Sarkanais pigments RED 48, *Kromachem*, Vācija. CI 12475, ķīmiskais nosaukums: Red 170 - CI 12475 - 4-(2-(4-karbamoilfenil)hidrazono)-N-(2-etoksifenil)-3-okso-3,4-dihidronaftalēna-2-karboksi amīds (eng: 4-(2-(4-carbamoylphenyl)hydrazono)-N-(2-ethoxyphenyl)-3-oxo-3,4-dihydronaphthalene-2-carboxamide) [192]

2.2 PĒTĀMO PARAUGU IEGŪŠANA

Paraugu sagatavošana ietver sekojošus soļus (skat. 2.2.1. att.)



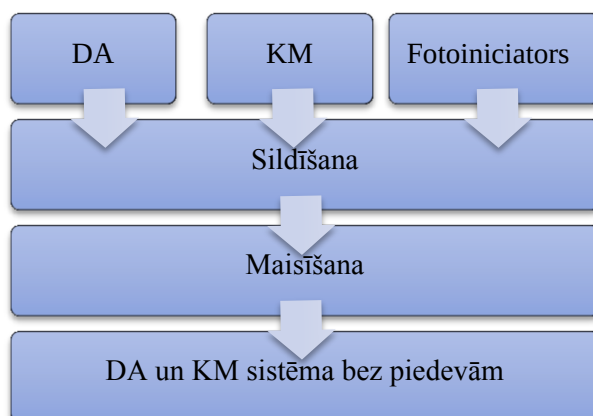
2.2.1. att. Paraugu sagatavošanas process

Turpmāk katrs procesa solis aprakstīts sīkāk.

2.2.1 Kompozīcijas iegūšana

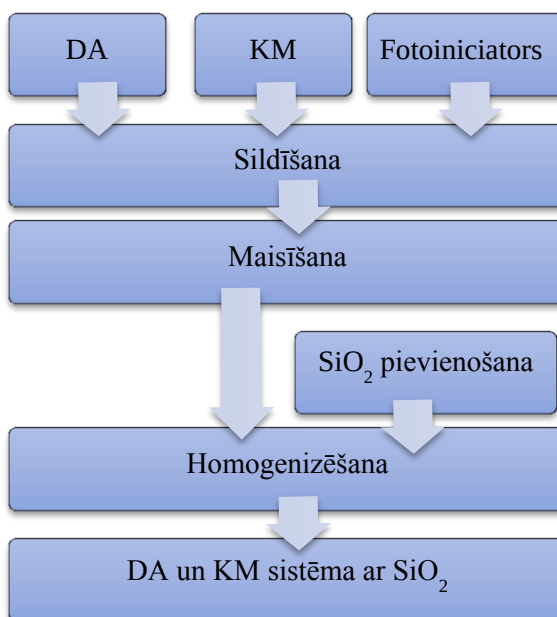
Sistēmas, kas nesatur piedevas iegūst sekojošā ceļā: KM, DA un fotoiniciatoru iesver stikla vārglāzē (200 ml) un silda līdz 50°C , maisa ar propellera tipa maisītāju (*IKA, R 1342 Propeller stirrer, 4-bladed*) 20 min ar ātrumu 300 apgr./min, līdz iegūts viendabīgs šķīdums

(skat. 2.2.2. att.). Turpmāk pētījumos to izmanto kā nopolimerizētu sistēmu vai polimerizē, iegūstot plēves un pārklājumus.



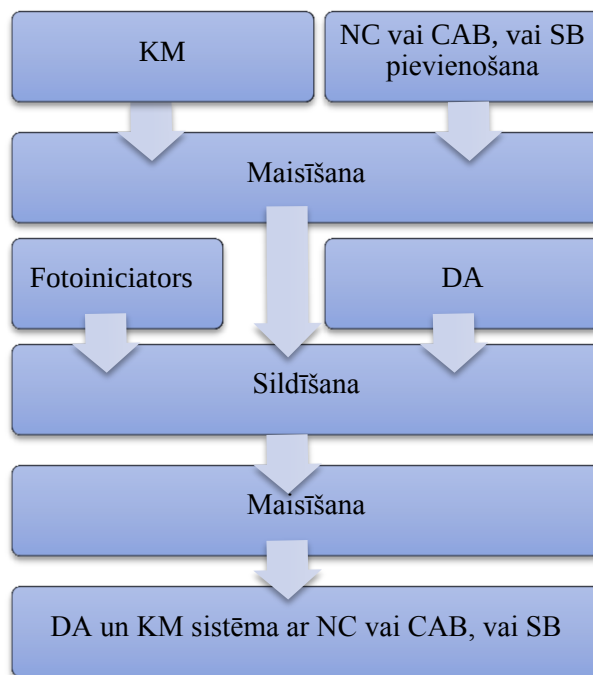
2.2.2. att. Standarta sistēmu iegūšanas process

Sistēmas, kas satur silīcija dioksīdu iegūst sekojošā ceļā: KM, DA un fotoiniciatoru iesver stikla vārglāzē (200 ml) un silda līdz 50°C, maisa ar propellera tipa maisītāju 20 min ar ātrumu 300 apgr./min. Kad iegūts viendabīgs šķīdums, pievieno silīcija dioksīdu HDK H15 un homogenizē maisot ar ātrumu 2000 rpm 5 minūtes, līdz iegūta viendabīga sistēma (skat. 2.2.3. att.).



2.2.3. att. Silīcija dioksīdu saturošu sistēmu iegūšanas process

Sistēmas, kas satur NC, CAB vai SB iegūst sekojošā ceļā: KM un piedevu iesver stikla vārglāzē (200 ml) un maisa ar propellera tipa maisītāju 30 min ar ātrumu 300 apgr/min. Kad iegūts viendabīgs šķīdums, pievieno DA un fotoiniciatoru, silda līdz 50°C un maisa 20 min ar ātrumu 300 apgr/min līdz iegūta viendabīga sistēma (skat. 2.2.4. att.).



2.2.4. att. NC, CAB vai SB saturošu sistēmu iegūšanas process

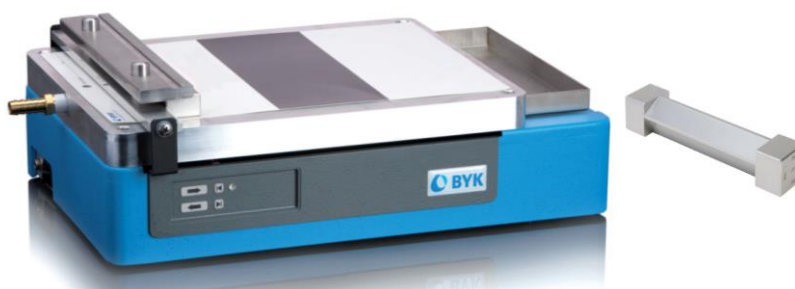
2.2.2 Pārklājuma paraugu iegūšana

Pirms paraugu iegūšanas maisījumu iztur 12 h termoskapī 40 °C, lai atbrīvotos no gaisa ieslēgumiem, kas var izveidoties komponentu maisīšanas procesā.

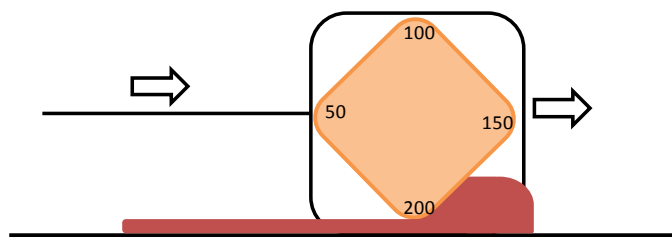
Pārklājuma slāņa uzklāšanai izmanto automātisko rakles tipa aplikatoru *Byko-drive film aplikator* no *G.BYK Gardner GmbH*, (skat. 2.2.5. att.).

Uzklājamā slāņa biezumu nodrošina pakāpjveida rakle (skat. 2.2.5.b. att.). Aplikators ļauj uzklāt slāni 50, 100, 150 un 200 µm biezumā.

Pārklājumu uzklāj ar ātrumu 10 mm/s vienā kārtā. Mūsu gadījumā tika uzklāti 200 ± 5 µm pārklājumi (skat 2.2.6. att.).



2.2.5.att. Aplikators (a) un rakle (b)

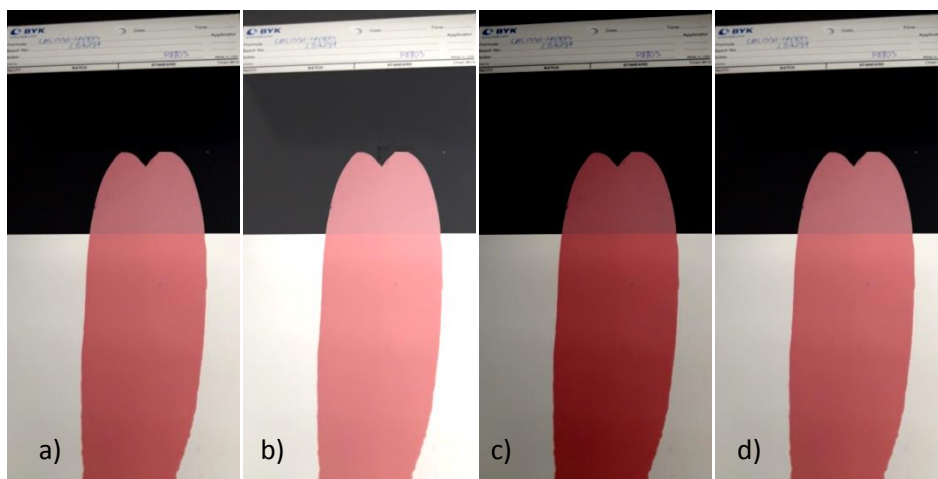


2.2.6.att. Pārklājuma uzklāšanas principiālā shēma

Sagatavotie maisījumi atkarībā no plānotā eksperimenta tiek uzklāti uz dažādas dabas pamatnēm: metāla (alumīnijs), polimēra (teflons, polietilēns) plēves, vai stikla.

Kompozīcijas slapēšanas leņķa noteikšanai tika izmantots cilvēka nagam vistuvākais iespējamais objekts – liellopu nags.

Pigmentētu pārklājumu pigmenta piesātinājuma (caurspīdīguma) un krāsas noteikšanai pārklājumi tika uzklāti uz standartizētiem aplikāciju papīriem un salīdzināti ar standarta pigmentētu paraugu (*Master sample*) (skat. 2.2.7.att.).



2.2.7.att. Standarta paraugs (a) un pētāmie paraugi: neatbilstošs gaišāks (b), neatbilstošs tumšāks (c) un atbilstošs (d) uz aplikāciju papīra no BYK-Gardner

2.2.3 Pārklājuma paraugu cietināšana

Paraugi ar uzklāto pārklājumu tika cietināti apstarojot ar UV stariem ar viļņa garumu 370 - 410 nm. Tika izmantota lampa KP800LED no ražotāja *YI Liang Electron Technology Co* (2.2.8.att). Starojuma jauda 36 W, starojuma viļņa garums $\lambda = 370 - 410$ nm, $\lambda_{MAX} = 405$ nm.

Pārklājuma slānim cietējot tā biezums nemainās, jo sistēma nesatur viegli gaistošas komponentes.



2.2.8.att. UV lampa KP800LED

Lai novērstu apkārtējās vides skābekļa ietekmi uz polimerizācijas procesu, pārklājumu pirms ievietošanas UV zonā pārsedza ar plānu (50 μm) polietilēna plēvi, kas caurlaidīga lietotajā UV diapazonā [20, 21, 109].

2.3 IZMANTOTĀS PĒTĪŠANAS METODES

2.3.1 Kompozīciju viskozitātes noteikšana

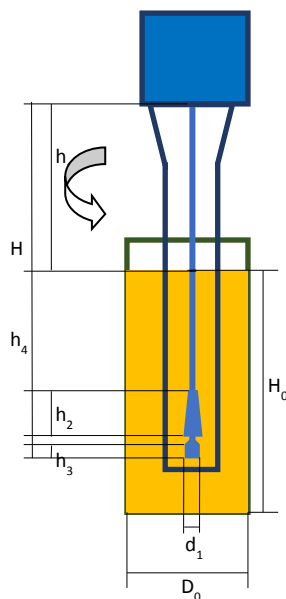
Kompozīciju viskozitātes noteikšanai izmantots rotācijas viskozimetrs *Brookfield DV-II+Pro* (skat. 2.3.1 attēlu).



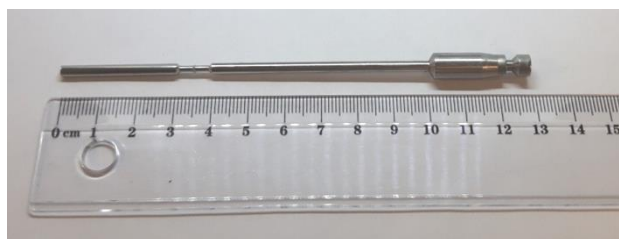
2.3.1. att. Brookfield DV-II+Pro viskozimetrs

Viskozimetrs atļauj noteikt viskozitātes vērtību diapazonā 50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ - 10^6 $\text{mPa}\cdot\text{s}$.

Mērījumiem tika izmantots pētāmām sistēmām piemērotākās (ražotāja ieteikts) konfigurācijas rotors: špindelis 64 (skat. 2.3.2., 2.3.3. att.).



2.3.2. att. Rotācijas viskozimetra *Brookfield DV-II+Pro* darba elementu shēma, kur (mm): $H = 130$, $h_1 = 35$ mm, $h_2 = 25$ mm, $h_3 = 5$ mm, $d_1 = 5$ mm, $H_0 = 80$ mm, $D_0 = 30$ mm. Trauka tilpums 40 ml



2.3.3. att. Viskozitātes mērījumos izmantotais 64. špindelis

Mērījumi veikti pie rotora griešanās ātrumiem: 20; 30; 50; 60 un 100 apgr./min (bīdes ātrumi atbilstoši: 4.18, 6.27, 10.45, 12.54, 20.90 (sec^{-1})).

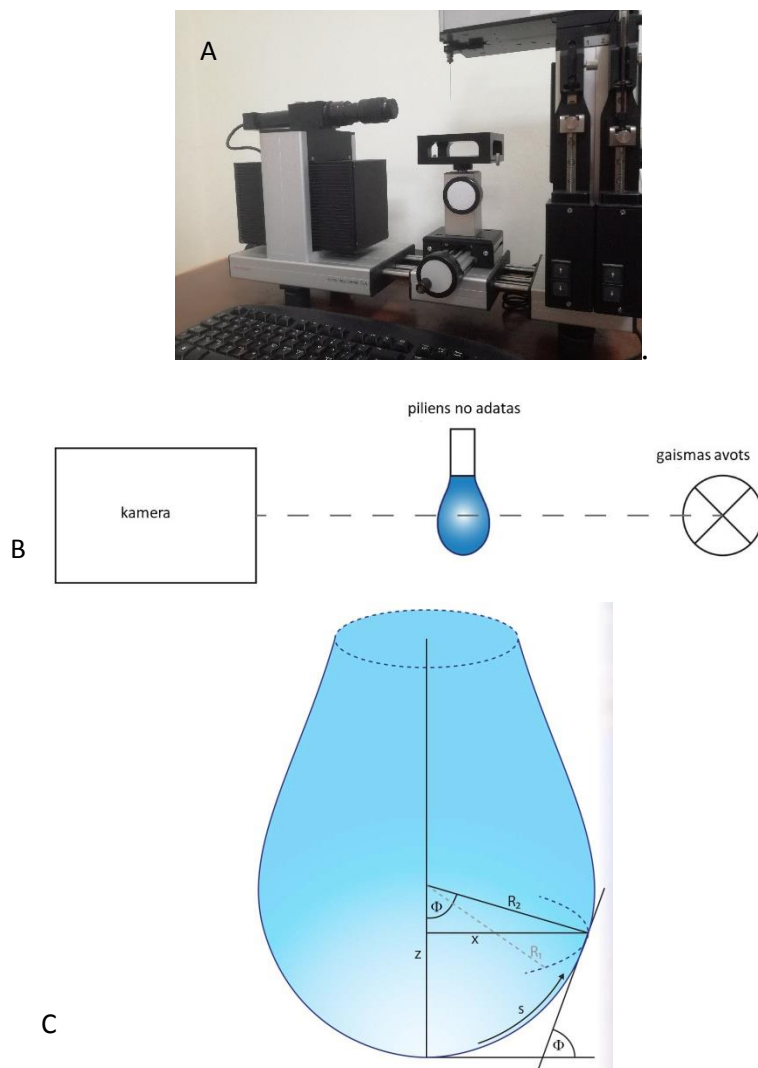
Mērījumi tika veikti 25 °C. Lai to nodrošinātu, mērāmie paraugi 30 min tika izturēti termostatā šajā temperatūrā.

Viskozitātes skaitliskā vērtība ($\text{mPa}\cdot\text{s}$) mērīšanas gaitā redzama uz viskozimetra displeja.

2.3.2 Kompozīciju virsmas spraiguma noteikšana

Kompozīciju virsmas spraiguma novērtēšanai tika izmantota karājošā piliena metode [19, 145]. Šķidrās vielas virsmas spraigums tiek aprēķināts no līdzsvarā esoša šķidruma piliena ģeometriskiem parametriem.

Izmantotā iekārta – *Dataphysics Contact angle system OCA* (skat. 2.3.4.att. A). Piliena tilpums 5-7 μl . Mērījumu rezultāti ir apstrādāti ar programmas SCA 22 — Software palīdzību.



2.3.4. att. Iekārta *Contact Angle System OCA* (A), shēma mērījumu veikšanai (B) un nosakāmie parametri virsmas spraiguma aprēķināšanai izmantojot Junga-Laplasa (Young-Laplace) vienādojumu

Piliena formas analīze ir balstīta uz Junga-Laplasa vienādojumu, kas apraksta spiediena starpību starp laukumiem izliektas šķidruma virsmas iekšpusē un ārpusē ar izliekuma rādiusu R_i [19, 145, 146].

$$\Delta P = (P_{int} - P_{ext}) = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.3.1.)$$

Spēki, kas galvenokārt nosaka karājošā piliena formu ir virsmas spraigums un gravitācijas spēks. Virsmas spraiguma mērķis ir samazināt virsmas laukumu un iegūt pilienu sfēriskā formā. Savukārt gravitācija izvelk pilienu no šīs sfēriskās formas un pilienš iegūst bumbierim līdzīgu formu.

Gravitācija rada spiediena starpību z -ass virzienā saskaņā ar Paskāla hidrostatiskā spiediena likumu. Tāpēc Laplasa spiedienu $\Delta P(z)$ attālumā z no patvaļīgas atskaites plaknes ar Laplasa spiedienu ΔP_0 saista sakatība:

$$\Delta P(z) = \Delta P_0 \pm \rho g z \quad (2.3.2.)$$

Karājošā piliena izliekuma rādiuss zemākajā kritiena punktā ir $R_1=R_2=R$. Tādējādi šajā punktā ir ērti ievietot atsaites planko. Katram punktam virs tā ir

$$R_2 = \frac{x}{\sin\Phi} \quad (2.3.3.)$$

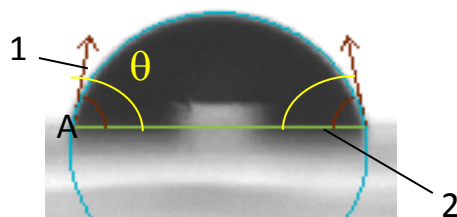
Minētie vienādojumi noved pie sekojošas sakarības, kura tiek izmantota programmatūrā, lai noteiktu karājošā piliena virsmas spraigumu [19, 145, 146].

$$\frac{1}{R_1} + \frac{x}{\sin\Phi} = \frac{2}{R} + \rho g z \quad (2.3.4.)$$

$$\sigma = \frac{\pm \Delta \rho g z}{\frac{1}{R_1} + \frac{x}{\sin\Phi} - \frac{2}{R}} \quad (2.3.5.)$$

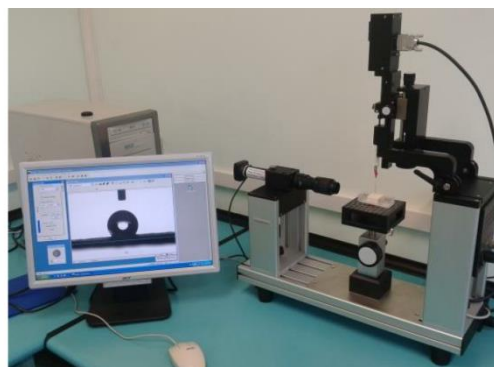
2.3.3 Kompozīciju līdzsvara slapēšanas leņķa noteikšana

Līdzsvara slapēšanas leņķis θ ir leņķis ko veido šķidruma piliena virsmas projekcijai novilkta pieskare 1 (2.3.5. att) punktā, kurā saskaras trīs fāzes: šķidrums - cieta virsma - gaiss (punkts A) un adhezīva - substrāts saskares plakne 2.



2.3.5. att. Piliena projekcija uz virsmas

Leņķa θ mērīšanai izmantota iekārta - *Dataphysics Contact Angle System OCA* (skat. 2.3.6.att.). Uz pētāmā materiāla virsmas ar pipetes palīdzību uzliek šķidruma pilienus (tilpums 10 μ l). Izmantojot programmu SCA 20 — Software, fiksē slapēšanās leņķa samazināšanos pilienam izplūstot līdz slapēšanas līdzsvara leņķa θ sasniegšanai.

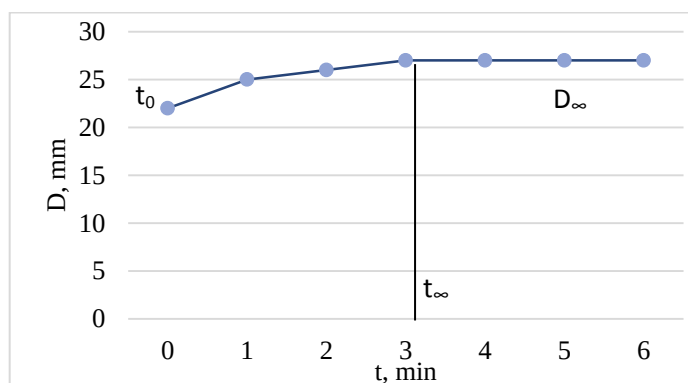


2.3.6. att. Iekārta *Contact Angle System OCA*

2.3.4 Kompozīciju plūstamības novērtēšana

Metodes mērķis ir raksturot nepolimerizēta reakcijas maisījuma spēju izplūst pa pārklājamo virsmu.

Uz priekšmetstikliņa ar mēršļirci novieto $0,10 \pm 0,01$ g paraugu piliena veidā. Piliena sākotnējais diametrs (≈ 10 mm) nebija pietiekami precīzi izmērāms. Tāpēc pirmo piliena diametra mērījumu uz virsmas ar mikroskopa palīdzību veic pēc 10 s. Tas tiek uzskatīts par sākuma diametru D_0 . Pēc tam veic mērījumus (visbiežāk ik pēc 1 min), līdz tiek sasniegta galējā vērtība - D_∞ (skat. 2.3.7. att.).



2.3.7.att. Tipiska piliena diametra D izmaiņa laikā t

Lielumi D_0 un D_∞ , kā arī laiks t_∞ , kas nepieciešams lai sasniegtu D_∞ vērtību ir parauga plūstamības raksturlielumi. Jo lielāka ir abu diametru vērtība un mazāka laika vērtība, jo lielāka plūstamība.

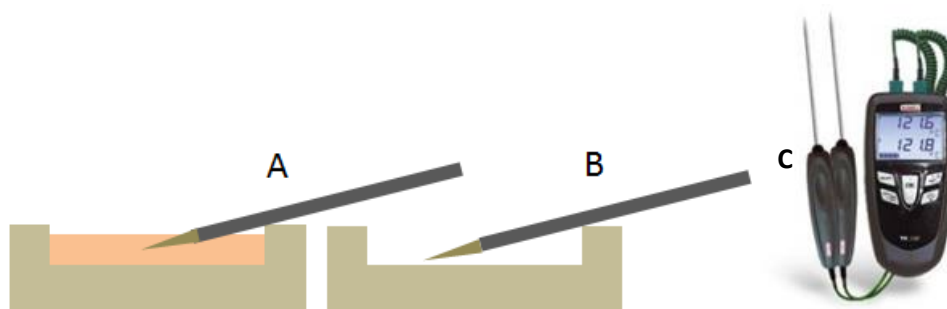
2.3.5 Polimerizācijas diferenciāli termiskā analīze

Foto polimerizācijas kinētikas pētīšanai tika izmantots diferenciāli termiskās analīzes princips [26, 108, 109, 110, 111] reģistrējot polimerizācijas procesa eksotermisko efektu kā reakcijas vides temperatūras T atkarību no reakcijas laika t .

Temperatūras mērīšanai tika izmantoti K tipa termopāri [112, 113]. Mērījumi tika reģistrēti ar datu reģistratoru KTT-310 *Meter dual* (2.3.8. att. C) un dati apstrādāti *Microsoft Excel* programmā.

Konstants analizējamā parauga daudzums: $0.16 \text{ g} \pm 0.01 \text{ g}$, ar pipeti tika iesvērta silikona formā ar darba telpas diametru 10 mm. Tādā veidā tika imitēts gan vidējais masas daudzums, gan arī slāņa biezums ($200 \mu\text{m}$), kad polimerizāciju veic praksē uz dabīgā naga.

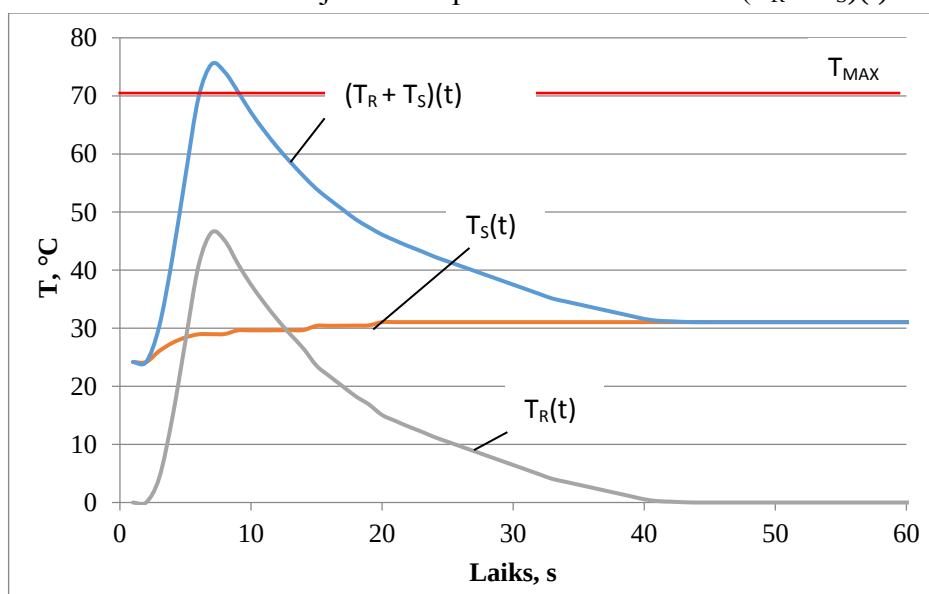
Viens no termopāriem (termopāris A) tika ievietots formā ar reakcijas masu, otrs termopāris (B) – līdzīgā formā bez reakcijas maisījuma (skat. shēmu 2.3.8. att. B un C).



2.3.8.att. Termopāra novietojums formā ar reakcijas maisījumu (A, B) un Termopāri un datu lasītājs Meter Dual (C)

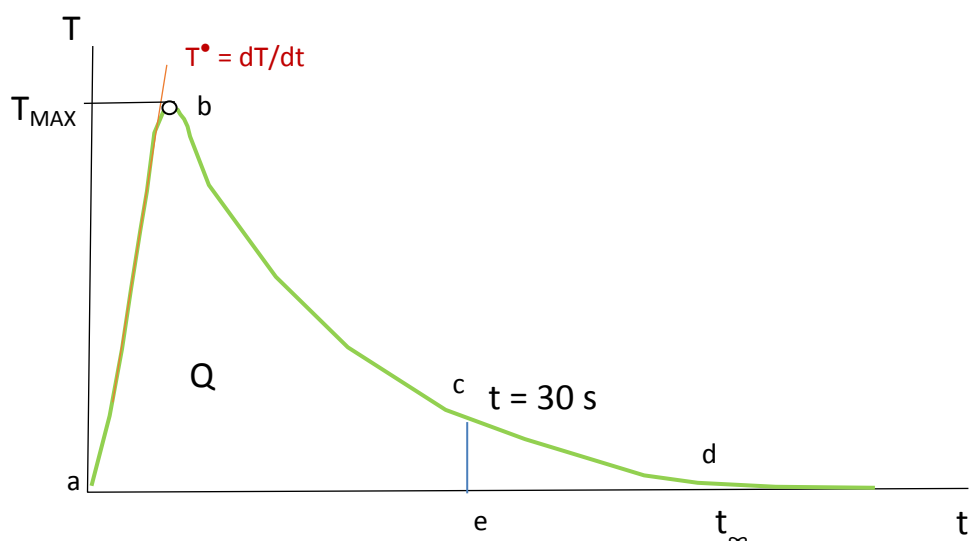
Abas formas ar termopāriem tika novietotas zem UV lampas. Eksperimenta gaitā abas formas silst no UV lampas sildošās iedarbības (lampas UV spektra IS fons). Silšanas temperatūru T_S fiksē termopāris B kā laika t līkni: $T_S(t)$ (2.3.9.att.).

Formā ar reaģējošo masu temperatūra pieaug polimerizācijas reakcijas eksotermiskā efekta rezultātā. Apzīmēsim šo temperatūru kā T_R . Taču temperatūra šajā formā ceļas arī no UV lampas sildošās iedarbības. Tādējādi termopāris A fiksē sakarību $(T_R + T_S)(t)$.



2.3.9. Polimerizācijas laikā reģistrētās temperatūras līknes $T_R(t)$, $T_S(t)$ un $(T_R + T_S)(t)$

Lai iegūtu temperatūras T_R maiņas līkni $T_R(t)$ jānosaka līkņu $(T_R + T_S)(t)$ un $T_S(t)$ starpību. Līkne $T_R(t)$ raksturo polimerizācijas reakcijas gaitu un iznākumu (skat. 2.3.10. att.).



2.3.10. att. $T_R(t)$ līknes shematisks attēlojums un nosakāmie polimerizācijas reakcijas parametri

Laukuma Q_{abceda} (abceda) lielums zem līknes $T_R(t)$ atbilst polimerizācijas gaitā izdalītajam siltuma daudzumam, respektīvi reakcijas iznāklam.

No līknes iespējams noteikt polimerizācijas reakcijas maksimālo temperatūras augšanas ātrumu $T^* = dT/dt$, reakcijas maksimālo temperatūru T_{MAX} , un laiku, kas atbilst reakcijas beigām - t_{∞} .

Polimerizācijas procesam reālos apstākļos atvēlētais laiks nedrīkst pārsniegt 30 s (skat. nodaļu 3.1.1.). No līknes iespējams novērtēt reakcijas iznākumu līdz 30 s – nosakot laukuma Q_{30} (abcea) lielumu.

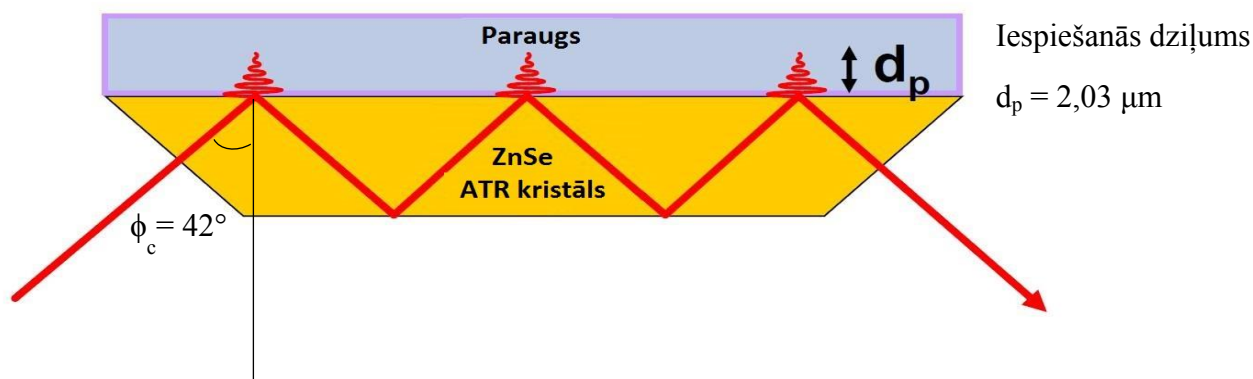
2.3.6 Pārklājumu spektroskopiskā analīze

Izmantojot Furjē transformāciju infrasarkanā spektrometru (FT-IR) *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700* (skat. 2.3.11. att.), tika uzņemti spektri absorbcijas apgabalā 650 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} ar izšķirtspēju 16 cm^{-1} . Testēšana veikta pēc atstarojošanas metodes, izmantojot dimanta plati ar ZnSe lēcu, kur krītošās gaismas leņķis 42° un iespiešanas dziļums $2,03\text{ }\mu\text{m}$ pie 1000 cm^{-1} .



2.3.11. att. FTIR spektrometrs, *Thermo Fisher Scientific, Nicolet 6700*

IS stars ienāk kristālā leņķī, kas ir lielāks par kristāla kritisko leņķi (ϕ_c). Tas liek IS enerģijai iekšēji atstaroties no paralēlās kristāla virsmas, jo kristāla atstarošanās indekss ir daudz lielāks nekā parauga atstarošanās indekss. Stara gājiens parādīts 2.3.12. attēlā.



2.3.12. att. ATR darbības princips.

2.3.7 Polimerizācijas dziļuma noteikšana

Fotopolimerizācijas iznākuma pētīšanai tika izmantota polimerizētā slāņa biezuma noteikšana, izmantojot *Hegman* kalibrācijas ierīci (eng. *Hegman gauge*) daļiņu lieluma noteikšanai (2.3.13. att.).



2.3.13. *Hegman* kalibrācijas ierīce (eng. *Hegman gauge*) polimerizētā pārklājuma biezuma noteikšanai

Uz kalibrētās metāla plāksnes, kas novietota uz svariem, tika uzlieti 5 g pārklājuma, kas ar aplikatoru (skat. nodaļu 2.2.2.) nolīdzināti un polimerizēti UV lampā 30 s. Pēc polimerizācijas

ar papīra salveti, nepolimerizētais slānis tiek notīrīts. Tiek nolasīts no skalas pārklājuma biezums, kas ir polimerizējies un palicis uz metāla plāksnes.

2.3.8 Cietinātu sistēmu šķērssaistītās daļas satura noteikšana

Sistēmu šķērssaistītā daļa – gelfrakcija tika noteikta pigmentus nesaturošu iepriekš nosvērtu (m_0) paraugu ekstrahējot ar šķīdinātājiem (tehniskais acetons), kas spējīgs šķīdināt gēlā ķīmiski nesaistītās komponentes. Tam nolūkam izmantojām Soksleta ekstrakcijas metodi [114 – 117]. Parauga masa $m_0 = 0.3 - 0.8$ g.

Apstrādes procesā (acetona viršanas temperatūrā - 56 °C) parauga šķērssaistītās struktūras uzbriest, kas nodrošina šķīstošās daļas ekstrahēšanos un pāreju šķīdumā. Ekstrakcija laiks – 42 h.

Ekstrahētos paraugus žāvē vakuumā līdz pastāvīgam svaram m_G .

Gēla frakciju G nosaka pēc formulas (2.3.6.):

$$G = (m_G / m_0) \times 100, \% \quad (2.3.6)$$

Lai noskaidrotu šķērssaistītās daļas šķērsastīšanās pakāpi, tika vērtēta šķērssaistītās daļas uzbriešanas pakāpes līdzsvara vērtība.

Izzāvēti šķērssaistītās daļas paraugi tika izturēti acetona 24h (termostatā) un svērti.

Uzbriešanas pakāpi Q aprēķināja pēc formulas:

$$Q = [(m_S - m_D) / m_D] \times 100, \% \quad (2.3.7.)$$

Kur:

m_S – parauga masa uzbriedinātā stāvoklī,

m_D – izžāvēta parauga sākotnējā masa.

Tālākajos pētījumos noteikta izžāvētā parauga šķīdinātāja uzsūkšanas spēja. Šie dati liecina par pārklājumu spēju uzbriest šķīdinātāja klātbūtnē, kas ir ļoti svarīgi tieši pārklājuma aizvākšanas mirklī un varētu jau iepriekš ļaut paredzēt pārklājumu noņemšanas kinētiku.

2.3.9 Pārklājumu stiprības-deformācijas īpašību noteikšana

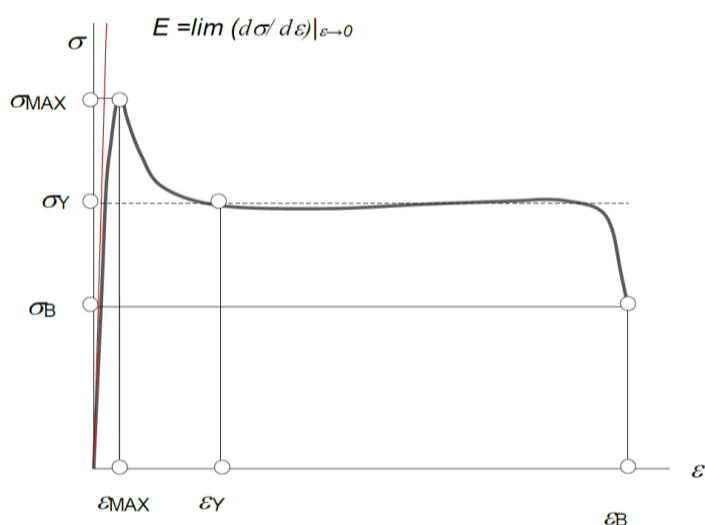
UV staros cietināto plēvju mehāniskās īpašības tika noteiktas standarta stiepes testā. Eksperimentiem tika sagatavoti paraugi dubultlāpstiņas formā: darba zonas platums $5 \pm 0,05$ mm, garums $10 \pm 0,2$ mm.

Stiepes sprieguma σ atkarību no relatīvā pagarinājuma ϵ noteica ar *Zwick Roell BDO-FB020TN* universālo materiālu pārbaudes iekārtu (2.3.14. att.) istabas temperatūrā saskaņā ar standarta prasībām [118, 158]. Paraugu stiepes ātrums tika izvēlēts pēc literatūras analīzes datiem [30, 59, 60, 122 - 125] 25 mm/min. Iegūtie rezultāti ir apstrādāti izmantojot programmu *testXpert V11.0*.

No $\sigma(\epsilon)$ iegūti vairāki raksturlielumi (skat. 2.3.15. att.): sākuma elastības modulis E , stiprības robežspriegums σ_B , deformācija trūkšanas brīdī ϵ_B un citi rādītāji (skat. 3.3.1. nodaļu). Visi rādītāji noskaidroti, pamatojoties uz pieciem paralēliem mērījumiem.



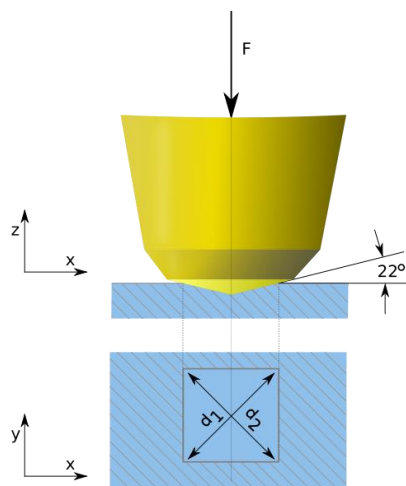
2.3.14. att. Universālā iekārta Zwick Roell BDO-FB020TN materiālu sprieguma-deformācijas-laika sakarību iegūšanai



2.3.15. att. Raksturīga uretāna akrila sistēmas plēves $\sigma(\epsilon)$ līkne stiepē un iegūstamie stiprības- deformācijas raksturlielumi

2.3.10 Pārklājumu virsmas cietības noteikšana

Cietība tiek definēta kā monolīta materiāla pretestība cita, vēl cietāka, materiāla iespiešanai. Vikers mikrociētība, HV, tiek noteikta ar regulāras četrstūra dimanta piramīdas (starpkāldņu leņķis = 136°) palīdzību (skat. 2.3.16.att.). Mikrociētības noteikšanai izmanto paraugus, kuru biezums vismaz 1,5 reizes lielāks nekā iespieduma diagonāles garums [119]. Sagatavoto plēvju biezums bija $200\ \mu\text{m} \pm 20\ \mu\text{m}$.



2.3.16.att. Vikers mikrociētības noteikšanas shēma

Mikrociētība tiek noteikta uz iekārtas Vikers M41 (2.3.17.att.), kas pēc savas būtības ir mikroskops, kas aprīkots ar dimanta piramīdu saturošu indentoru jeb iespiešanas ierīci un manuālu slogošanas bloku.

Vikers mikrociētība HV megapaskālos [MPa] tiek aprēķināta pēc šādas formulas (2.3.8., 2.3.9.), zinot iespiesuma diagonāles garumu [120]:

$$HV = \frac{2 \cdot P \cdot 9,807 \cdot \sin(\alpha/2)}{(d \cdot k \cdot n/1000)^2} = 1,854 \cdot \frac{P \cdot 9,807}{(d \cdot k \cdot n/1000)^2} \quad (2.3.8.)$$

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad (\text{aptuveni}) \quad (2.3.9.)$$

kur

P – izmantotā iespiesuma slodze 0.2 kg;

k – no svara atkarīgs korekcijas koeficients - 1,

α - dimanta piramīdas starpskaldu leņķis, $\alpha=136^\circ$;

d – vidējais diagonāles garums (noteikts eksperimentāli), μ ;

n – iedaļas vērtība uz mērīšanas diska 0.52 μ .



2.3.17.att. Vikers M41

2.3.11 Pārklājuma virsmas reljefa novērtēšana ar ASM

Mērījumi tika veikti ar atomspēku mikroskopu (*Smena, NT-MDT*) (2.3.18. att.) puskontakta režīmā. Adata, ko izmantoja mērījumiem, ir NSG03 (NT-MDT) ar adatas gala liekuma rādiusu 10 nm un stinguma koeficientu 0,35-6,1 N/m.



2.3.18. att. Atomspēku mikroskops *Smena, NT-MDT*

Eksperimentiem tika sagatavoti paraugi 1×1 cm izmērā un 200 μm biezumā.

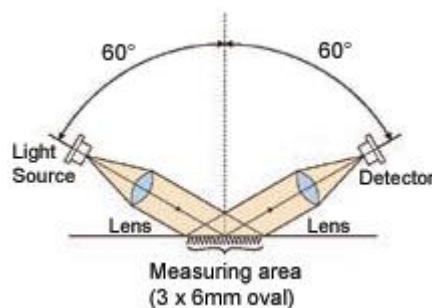
2.3.12 Pārklājumu virsmas spīduma noteikšana

Pārklājuma virsmas spīdums raksturo cik lielu uz virsmas kļūtošās gaismas intensitātes daļu ko uz virsmas krītošās gaismas intensitātes virsma spoguļatstaro.

Paraugu virsmas spīdums noteikts, izmantojot *Rhopoint Instruments Ltd. Novo Gloss Lite* spīduma mērītāju (skat. 2.3.19.att.) pie gaismas krišanas leņķa 60° , paralēli veicot vismaz 5 mērījumus.

Spīdums tiek noteikts virsmu apstarojot ar noteiktas intensitātes gaismu ($I = 35$ cd, $\lambda = 555$ nm). Tiek mērīta atstarotā stara intensitāte saskaņā ar standartiem ISO 2813 un ASTM D523 [126, 127].

Virsmas spīduma GI vērtība, GU vienībās tiek nolasīta no ierīces displeja.



2.3.19. att. Novo Gloss Lite spīduma mērītājs un tā darbības princips

2.3.13 Pārklājumu virsmas nodilumizturības noteikšana

Paraugu virsmas nodilumizturība noteikta izmantojot virsmas spīduma mērītāju un *SIA Kinetics Nail Systems* laboratorijā radītu iekārtu (2.3.20. att), kas skrāpē virsmu. Uz aplikācijas papīra tiek uznešts pārklājums 200 μm biezumā, polimerizēts UV lampā 30 s, ar salveti notīrīts nepolimerizētais slānis. Pieliktā slodze ir 3 kg un tiek ieslēgts skrāpēšanas cikls - 680 skrāpējumi. Pēc testa veikšanas, noteikts pārklājuma spīdums, kā aprakstīts iepriekšējā nodaļā (skat. 2.3.12. nodaļu).



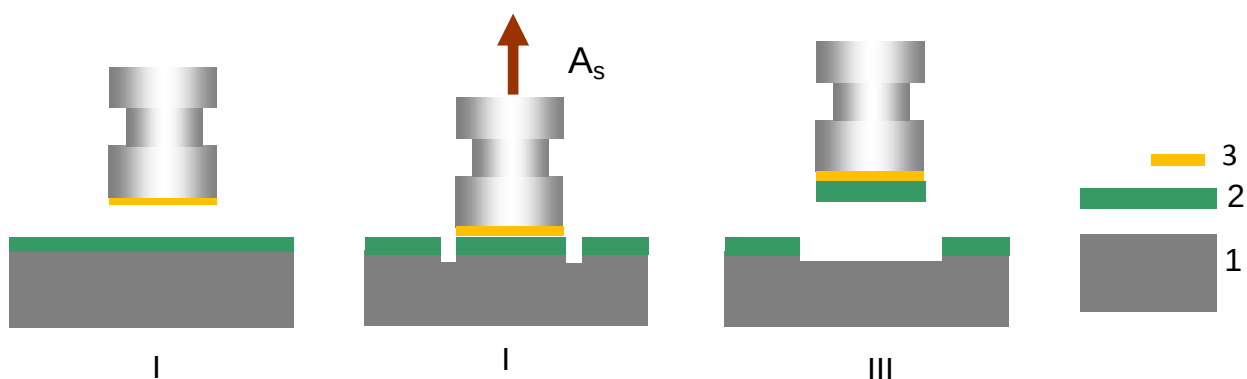
2.3.20. att. Virsmas skrāpēšanas iekārta

2.3.14 Pārklājumu adhēzijas saistības novērtēšana

Pārklājuma adhēzijas saistības ar pamatni novērtēšanai tika izmantots atraušanas princips, pieliekot slodzi perpendikulāri saskares virsmai. Tam nolūkam piemērota ir ISO 4624 atraušanas adhēzijas testa metode (*Paints and varnishes; Pull-off test for adhesion*) ar atbilstošu aprīkojumu [129].

Metodes pamatā ir speciālas metāla parauga detaļas (lellītes) pielīmēšana pie pārklājuma un iegūtā parauga sagraušanas slodzes noteikšana, pie noteikuma, ja notiek pārklājuma atraušana no pamatnes.

Paraugu izgatavošanas un testēšanas shēma parādīta 2.3.21. attēlā.



2.3.21.att. Paraugu izgatavošanas un testēšanas shēma: 1 – pamatne, 2 – pārklājums, 3 – līmes slānis; I, II, III – parauga iegūšanas un testēšanas stadijas, A_s – parauga sagraušanas slodze

Testa soļi ir sekojoši:

1. Pārklājumu uzklāj un cietina uz izvēlētās pamatnes. Paraugus testē trešajā dienā. Pamatnei jābūt mehāniski izturīgai, lai tā nedeformētos izturētu pietiekami lielu atraušanas slodzi.
2. Izmantojām 7 mm biezu metāla pamatni ar izmēriem 70 x 150 mm.
3. Lellītes (nerūsējošais tērauds) virsmu notīra ar acetonu un noziež ar istabas temperatūrā cietējošu līmi (*melt glue stick EVA R6*).
4. Pārklājuma virsmu notīra ar smilšpapīru.
5. Piespiež ar noziesto pusi pret pārklājumu. Iegūto paraugu iztur līdz līmes sacietēšanai (1h).
6. Tad paraugu iestiprina īpašas konstrukcijas turētājā (skat. 2.3.22. att.), sagrauj un fiksē sagraušanas slodzi A_S (MPa).



2.3.22. att. Atraušanas adhēzijas testa aprīkojums.

2.3.15 Pārklājuma adhēzijas saistības noturības novērtēšana šķīdinātāju iedarbībā

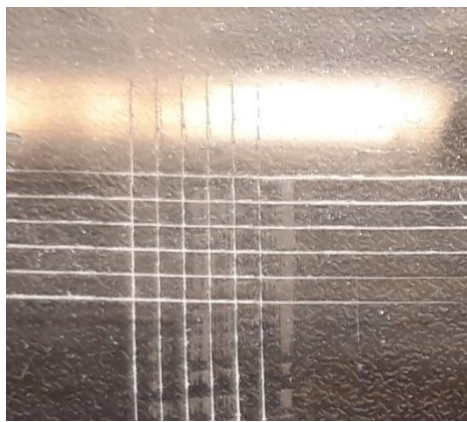
Nokalpojuša pārklājuma aizvākšanai tradicionāli tiek izmantoti šķīdinātāji. Šķīdinātāji uzbriedina pārklājumu, vājinot tā stiprības - deformācijas rādītājus. Nokļūstot uz saskares virsmas cauri pārklājumam vai pa saskares perimetru, šķīdinātāja molekulas vājina vai sagrauj adhēzijas saites.

Pārklājuma adhēzijas saistības noturība šķīdinātāja iedarbībā tika novērtēta saskaņā ar standartu ISO 2409:2013 [128].

Tika izmantoti cietināta pārklājuma paraugi uz stikla pamatnes (50 x 50 mm, pārklājuma biezums - 200 μm). Ar īpašas griezējiekārtas *Cross-Cut tester BYK* (skat. 2.3.23. att.) pārklājuma slānis tika aizvākts 500 μm platās paralēlās joslās 5 mm attālumos vienai no otras, savstarpēji perpendikulāros virzienos (2.3.24. att.).



2.3.23. att. Griezējiekārta Cross-Cut tester *BYK*



2.3.24. att. Adhēzijas saistības noturības novērtēšanas paraugs pirms testa

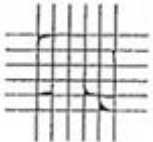
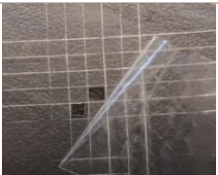
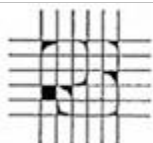
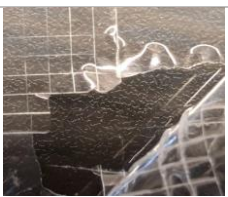
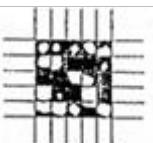
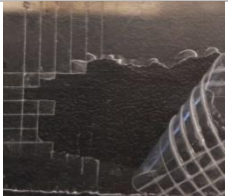
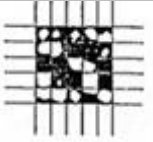
Paraugi tika pārsegti ar šķīdinātājā samitrinātu papīra salveti, tad pārklāti ar Alumīnija foliju un turēti nepieciešamo laiku istabas temperatūrā.

Ik pēc noteikta laika no sērijas tika ņemts paraugs un nosusināts ar papīra salveti.

Pārklājumam, viegli piespiežot, tika pielipināta līmplēve (*Scotch Crystal tape 3M*) un tūlīt lēnām noplēsta. Vāji saistītie pārklājuma fragmenti pielīp pie līmleņķa un noplēšot tiek aizvākti.

Tika noteikts laiks t_A kurā šķīdinātāja iedarbības rezultātā virsmas atbrīvotā daļa pārsniedz 65% balstoties uz ISO standarta prasībām pārklājumiem (2.3.1. tabula) [128], kas raksturo pārklājuma adhēzijas saistības noturību.

Saistīšanās noturības novērtēšana

Parauga foto	Parauga shematiskais attēlojums	Noņemta pārklājuma daļa, %
		<5%
		5-15%
		15-30%
		35-65%
		>65%

2.3.16 Pigmentētu sistēmu stabilitātes noteikšana

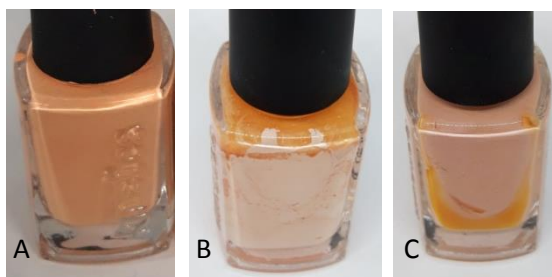
Lai novērtētu piedevu iedarbību uz pigmentētu suspensiju stabilitāti, veikti testi pētītajām sistēmām ar balto pigmentu TiO_2 , *Durlin*, Francija (2%) un sarkano pigmentu RED 170, *Kromachem*, Vācija (0.01 %)

Paraugi tika izturēti 50 °C termoskapī *Horizontal-Flow Oven WOF-50* un istabas temperatūrā.

Pēc katra 7 dienu perioda vizuāli tika novērtēta pigmenta sedimentācija (noslāņošanās) vai sinerēze (pigmentu migrācija no sistēmas).

Tests tika uzskatīts par veiksmīgu, ja pēc 12 nedēļām nebija novērojamas atšķirības paraugam, kas izturēts paaugstinātā temperatūrā un paraugam, kas izturēts istabas temperatūrā.

Zemāk attēlotajos paraugos (2.3.25. att.) novērojamas sistēmas nestabilitātes (sinerēzes un pigmentu migrācijas) piemērs pigmentētām sistēmām, kas izturētas 12 nedēļas 50 °C un analogām sistēmām, kas atradušās 12 nedēļas istabas temperatūrā T.



2.3.25. att. Pigmentētu sistēmu paraugi, kas 12 nedēļas tika turēti istabas T (a) un 50°C, kur novērojama pigmentu sinerēze (b) un sedimentācija (c)

Stabilitātes testos pētītie paraugi tika turēti caurspīdīgās pudelītēs tumsā, lai netiktu novērota priekšlaicīga polimerizācija, un, lai būtu iespējams novērtēt pigmentētās sistēmas vizuālās izmaiņas laikā. Tiklīdz sistēmai tiek novērotas sedimentācijas vai sinerēzes vismazākās pazīmes, kompozīcija tiek uzskatīta par testu neizturējušu un nederīgu.

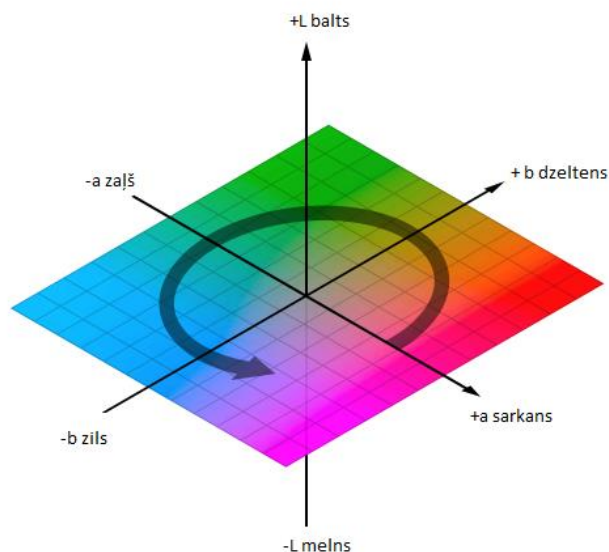
2.3.17 Pigmentēta pārklājuma krāsas nemainības novērtēšana

Pigmentētu pārklājumu krāsas nemainīgumu laikā noteica ar spektrofotometru *Datacolor 200* (2.3.26. attēls), izmantojot CIE $L^*a^*b^*$ krāsu noteikšanas metodi, kuru pamatā ir CIELAB 1976 kolorimetrijas pamatprincipi [131-137].



2.3.26. att. Spektrofotometrs *Datacolor 200*

Krāsu apraksta un identificē, balstoties uz pretējo krāsas redzējuma teoriju. Krāsu raksturo kā kombināciju no sarkana un dzeltena, sarkana un zila vai zaļa un zila toņa (2.3.27. att.).



2.3.27. att. CIE L*a*b* krāsu sistēmas koordinātas [137]

CIE L*a*b* sistēmas krāsu apgabalā tās koordinātas atrodas taisnstūra koordinātu sistēmā, kur

L* - krāsas gaišuma koordināta, +L* apzīmē baltu, bet ar – L* melnu;

a* - sarkanā/zaļā koordināta, +a* apzīmē sarkanu, bet ar – a* zaļu;

b* - dzeltenā/zilā koordināta, +b* apzīmē dzeltenu, bet –b* zilu.

CIELAB krāsu starpība starp jebkurām divām krāsām ir distance starp krāsu novietojuma punktiem. To apzīmē ar ΔE (2.3.10.):

$$\Delta E = \sqrt{(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2} \quad (2.3.10.)$$

kur

L₁* - krāsas gaišums standartparaugam;

L₂* - krāsas gaišums paraugam pēc testiem istabas T vai 50°C;

a₁* - sarkanā/zaļā krāsas raksturlielums standartparaugam;

a₂* - sarkanā/zaļā krāsas raksturlielums paraugam pēc testiem istabas T vai 50°C;

b₁* - dzeltenā/zilā krāsas raksturlielums standartparaugam;

b₂* - dzeltenā/zilā krāsas raksturlielums paraugam pēc testiem istabas T vai 50°C.

Paraugu sagatavoja 100 g uretāna akrilāta kompozīcijai pievienojot sarkano pigmentu Red #170 (CI 12475 no *Kromachem*) un sarkano pigment Red #48 (CI 15865, no *Kromachem*) četrās dažādās koncentrācijās – 0,1%, 0,2%, 1% un 5%.

Paraugus maisīja uz augstu apgriezienu planetārā miksera Dispermill KK-300 (maisīšanas ilgums 4 min, apgriezienu skaits 1800 rpm).

Ar BYK Drive aplikātoru uzklāja pigmentētos paraugus uz melnbaltām aplikāciju kartiņām (skat. 2.2.2. paragrāfu) 200 µm biezumā. Pārklājumu polimerizēja UV lampā (skat. 2.2.9. attēlu) 30 s.

Ar spektrofotometru izmērīja krāsu sagatavotajām pigmentu aplikācijām, mērījumu veica gan uz baltās, gan melnās aplikācijas daļas. Iegūtais krāsas mērījums kļuva par standartu, pret

kuru attiecīgi izpētes gaitā salīdzināja pigmenta krāsas izmaiņas paraugam, kas tika izturēts 4 nedēļas 50°C, paraugam, kas tika turēts istabas T 4 nedēļas. Pēc 2 dienām, 7 dienām un 28 dienām no nepolimerizētajām testa kompozīcijām tika iegūti pārklājumu paraugi un atkārtoti noteikta krāsa spektrofotometrā. Nosakāmie parametri: $L^*a^*b^*$. Izmantojot vienādojumu 2.3.10. noteikts ΔE .

3 EKSPERIMENTU REZULTĀTU APKOPOJUMS UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1 PĒTĪJUMU OBJEKTA IZVĒLE

Turpmākajās nodaļās sīkāk aprakstīta pētījumu gaita un iegūtie rezultāti.

Darba pamatmērķis bija izveidot kompozītsistēmas, kas būtu droši un efektīvi izmantojamas augstas kvalitātes dabīgā naga pārklājuma iegūšanai.

Objekta izvēli šī mērķa sasniegšanas nosaka kosmētiskām lakām uzstādāmās obligāti izpildāmās prasības (skat. nod. 3.1.1.).

Neraugoties uz šim nolūkam praksē izmantojamo sistēmu daudzveidību, pieejamās literatūras analīze, kā arī šī darba autores gandrīz desmit gadu pieredze ļāva pietiekami objektīvi formulēt būtiskākās prasības “ideālai” nagu lakai un tās veidotajam pārklājumam.

3.1.1 Prasības mūsdienīgai nagu lakai un iegūtajiem pārklājumiem

Prasības lakas komponentēm:

1. Visām lakas kompozīcijas komponentēm jāatbilst ES Kosmētikas regulas nr. 1223/2009 [67], un ASV FDA (*Food and Drug Association*) prasībām [147], kas nodrošina to, ka kompozīcija ir droša lietošanai un nav kaitīga cilvēka veselībai [74, 148, 149, 150].

Prasības lakai to uzklājot:

2. Lakai jābūt uzklājamai ar otiņu [3 - 11, 141, 142, 143, 144].
 - a. Šī prasība nav tikai nagu lakošanas tradīciju diktēta. Pārklājamā objekta (dabīgā naga) mazie izmēri un specifiskā konfigurācija neļauj uzklāšanai izmantot tādas efektīvas metodes kā rakles metodi, izsmidzināšanas metodi u.c., kuras ar sekmēm tiek izmantotas citās pārklājumu iegūšanas nozarēs.
 - b. Lakai jābūt uzklājamai istabas temperatūrā ($T_p = 18 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) [3-11, 141, 142, 143, 144].
 - c. Vienā uzklāšanas paņēmienā lakai jānodrošina iegūtā slāņa biezums $n = 30 - 50\mu\text{m}$ robežās [144].
 - d. Ilgstoša pieredze liecina, ka lakas viskozitātei η uzklājot jābūt robežās no 1 līdz $5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ [3, 7, 10, 142, 143].
3. Lakai labi jāslapē naga virsma.
 - a. Slapējamību vērtē ar līdzsvara slapēšanas leņķa θ vērtību slapējošā aģenta (lakas) pilienam uz substrāta (naga) virsmas [12, 79, 145, 146].
 - b. Jo mazāka θ vērtība, jo labāk laka slapē naga virsmu [146].
 - c. Ja $\theta < 90^{\circ}$ slapējamība uzskatāma par apmierinošu.
4. Lakai optimāli jāizplūst pa naga virsmu.

- a. To nosaka lakas slapēšanas spēja (prasība 2) un lakas viskozitāte (prasība 1d). No lakas izplūšanas tempa atkarīgs iegūtā lakas slāņa biezums (prasība 1c) [3, 141, 143].

Prasības lakai cietējot:

1. Uzklātam lakas slānim jāsadzīst $t_p = 30 - 60$ s laikā [4, 6, 7, 8, 9, 10].
2. Polimerizācijas ierosināšanai jāizmanto UV starojums $390 - 420$ nm diapazonā, ar maksimumu 405 nm.

Prasības sacietējušam pārklājumam:

1. Pārklājumam jāatbilst sekojošiem optisko īpašību rādītājiem:
 - a. Virsmas spīdums $GI > 70$ GU [6, 7, 8, 9, 19, 20, 170].
 - b. Gaismas caurlaidība top un bāzes slānim $75 - 100\%$ [4, 7, 8, 9, 10].
 - c. Krāsas slānim - jābūt iespējamām visām spektra krāsām [4, 6, 7, 8, 9, 10].
 - d. Krāsas izmaiņa laikā $\Delta E \leq 2$ [21, 36]
 - e. Top un bāzes slānim jābūt caurspīdīgam bez tendences dzeltēt ($\Delta E \leq 2$) [4, 6, 7, 8, 9, 10, 20].
2. Pārklājumam jāatbilst šādiem stiprības deformējamības rādītājiem:
 - a. Elastības modulis stiepē E robežās no 200 MPa līdz 2000 MPa [3, 20, 144, 145].
 - b. Trūkšanas pagarinājums ϵ_B robežās no 20 līdz 160% [3, 144, 145].
 - c. Virsmas cietība (pēc Vikersa) $HV > 50$ MPa [26, 30, 125, 146].
3. Pārklājumam noturīgi jāsaistās ar naga virsmu [4, 6, 7, 8, 9, 10].
 - a. Pārklājuma adhēzijas saistībai (A_S) pret substrātu pēc ISO 4624 jābūt ne mazākai par 2 MPa (kā substrātu izmantojot metālu) [4, 10, 152, 153, 154, 155, 156].

Ilgizturības prasības sacietējušam pārklājumam

1. Sacietējušam slānim visi minētie rādītāji jā saglabā $2 - 4$ nedēļu laikā [4, 6, 7, 8, 9, 10, 144].
2. Pārklājuma noturībai uz dabīgajiem nagiem jābūt vismaz divas nedēļas [3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 45, 144].

Prasības sacietējušam pārklājumam, to noņemot

1. Pārklājumam jābūt viegli noņemam ar paņēmienu, kas saudzē nagu [3, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 45, 143, 144].

Pētījuma objekta izvēle atbilstoši pamat prasībām parādīta tabulā 3.1.1.

Pētījuma objekta izvēle atbilstoši pamatprasībām

Prasība	Izvēle
Uzklātam lakas slānim jāsadzīst 30 - 60 s laikā	Jāizmanto UV aktivēta polimerizācija vai kopolimerizācija
Pārklājumu cietēšanai jāizmanto UV starojums viļņa garuma diapazonā 390 – 420 nm.	Jāizmanto atbilstošs UV staru ģenerators
Lakai jābūt uzklājama istabas temperatūrā	Jāizvēlas potenciāli piemērot produkti no diakrilātu grupas: poliesterakrilāti, epoksiakrilāti, uretānakrilāti u.c.
Lakas viskozitātei uzklājot jābūt robežās no 1 līdz 5 Pa·s	
Lakai labi jāslāpē un jāizplūst pa naga virsmu	
Cietēšanas (polimerizācijas) siltuma efekta rezultātā temperatūra lakas slānī nedrīkst pārsniegt 70 °C.	Jāizdara galīgā izejvielu izvēle no uretāndiakrilātu grupas, paredzot iespēju tos kombinēt ar mazviskoziem monakrilātiem.
Pārklājumam, kas iegūts lakai sadzīstot, jānodrošina noteikts optisko, stiprības-deformācijas un citu īpašību komplekss.	Jāizvēlas efektīvs kopolimerizācijas iniciators.

Vadoties no literatūrā pieejamiem datiem, konsultācijām ar produktu ražotājiem un personīgās pieredzes, pētījumiem izvēlējamies vairākus atšķirīgas uzbūves uretāndiakrilātus kā arī vairākus monofunkcionālus akrilātus (skat. nodaļu 1.5.1., 2.1.1. un 2.1.2.).

Izvēlēto bāzes diakrilātu (BDA) un komonomēru (KM) klāsts izveidojās balstoties uz citu pētnieku pieredzi (patentu pieteikumi, zinātniskā literatūra), kā arī uz ražotāju piedāvājumu.

Kā šo produktu fotokopolimerizācijas iniciatoru izvēlējamies 2,4,6-trimetilbenzofenil fosfātu (TMBFF) (skat. nodaļu 1.5.2. un 2.1.3.).

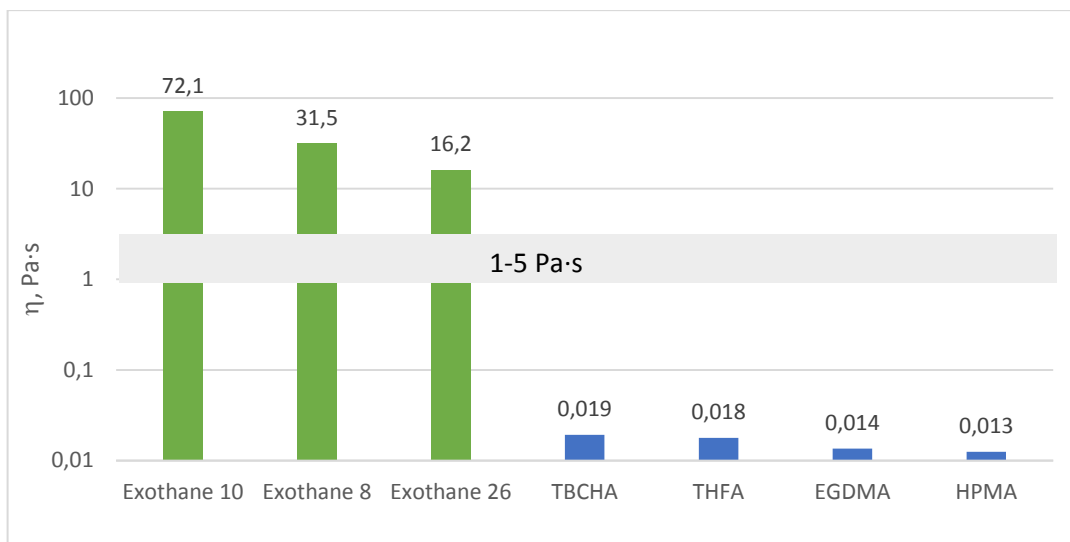
TMBFF tika izvēlēts ņemot vērā vairākus aspektus:

1. Nozarē izmantojamā UV gaismas avota starojuma spektra joslu (390 – 420 nm) [3, 4, 6, 7, 8];
2. Iespēju šo savienojumu izmantot kosmētikā (toksiskuma un kairinājuma risks un ES Kosmētikas regulas Nr. 1223/2009 prasības) [67, 74].
3. Iepriekšējo pētnieku pieredzi (patentu pieteikumi, zinātniskā literatūra) (skat. nodaļu 1.5.2 un 2.1.3.).

Pirmais uzdevums bija atrast optimālu iniciatora koncentrāciju izvēlēto monomēru foto kopolimerizācijai.

Savukārt, šim nolūkam bija nepieciešams izveidot uretānakrilātu starta kompozīciju. Noteicošais faktors bija izveidojamās kompozīcijas viskozitāte η .

Attēlā 3.1.1. redzamas izvēlēto akrilātu viskozitātes vērtības.



3.1.1. att. Izvēlēto akrilātu viskozitāte η un gala kompozīcijai noteiktās viskozitātes prasību apgabals

Kā redzams attēlā 3.1.1., visu izvēlēto bāzes diakrilātu BDA viskozitāte gandrīz par kārtu pārsniedz kompozīcijai pieļaujamo viskozitātes diapazonu (1 – 5 Pa·s). Tas nozīmē, ka starta kompozīcijas izveidei BDA ir jākombinē ar KM, kuru viskozitāte ir ievērojami zemāka.

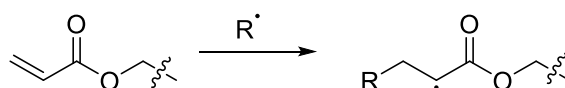
Veidot kompozīciju no KM vien nav iespējams, jo to viskozitāte ir vairāk nekā divas kārtas zemāka par pieļaujamo.

Nepieciešamība kombinēt BDA ar KM ir saistīta ar specifiskas uzbūves šķērssaistīta polimerizācijas produkta veidošanos.

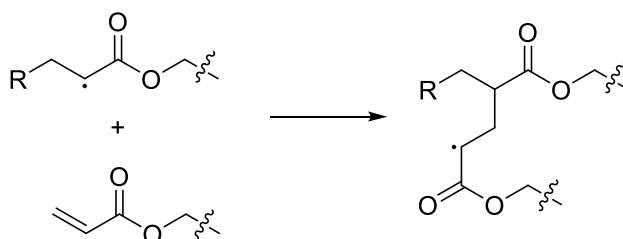
3.1.2 Akrilātu polimerizācija

Akrilātu (metakrilātu) polimerizācija notiek pēc vispārzināmās nepiesātināto savienojumu radikāļu polimerizācijas shēmas [157-160].

Iniciatora molekulas UV aktivētas homolītiskas sadalīšanās rezultātā ģenerētie veidojošies radikāļi $R^\bullet$ pievienojas akrilāta molekulas vinilgrupai, veidojot augošo makroradikālu:

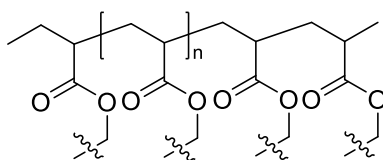


Akrilāta molekulas pievienojas augošajam makroradikālam:

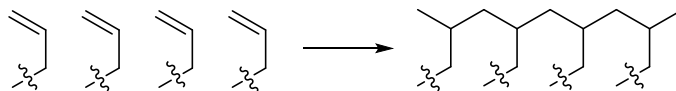


u.t.t.

veidojot polimēra virkni:

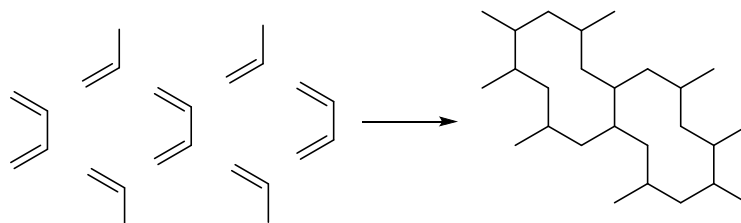


Polimerizējoties monofunkcionāliem akrilātiem rodas lineāri polimēri (akrilāta molekula parādīta shematiski):



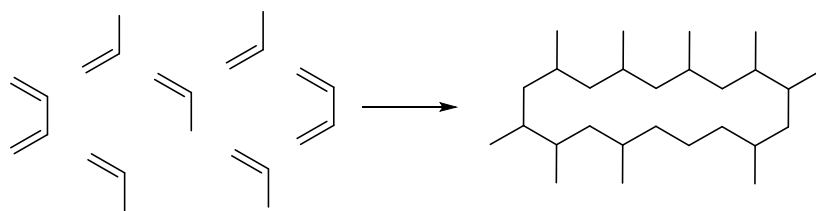
Ja akrilātu funkcionalitāte ir 2 un vairāk veidojas sazaroti un šķērssaistīti polimerizācijas produkti.

Zemāk shematiski parādīta idealizēta diakrilātu polimerizācijas produkta uzbūve:



Šķērssaistītās struktūras statistiskās molekulmasas lielumu starp blakus esošām šķērssaitēm (M_C) [162, 163] nosaka diakrilāta molekulas garums.

Ja diakrilātiem pievieno monoakrilātus, notiek monoakrilāta un diakrilāta kopolimerizācija:



Monoakrilāta molekulas haotiski iebūvējas diakrilātu veidotajā šķērssaistītajā struktūrā, retinot šķērssaites, proporcionāli to saturam kopolimērā.

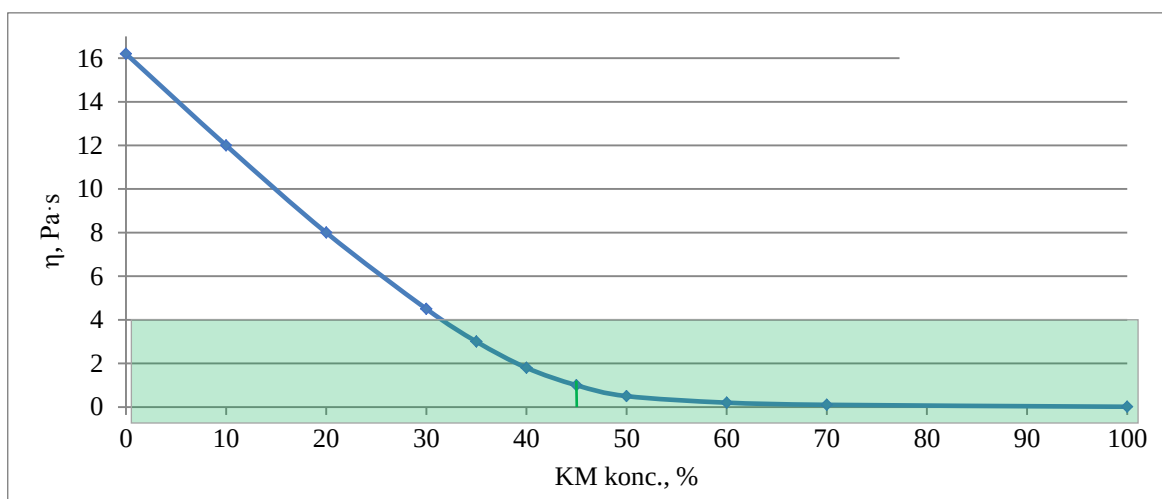
3.2 INICIATORA OPTIMĀLĀ SATURA NOTEIKŠANA

Iniciatora optimālā satura noskaidrošanai tika izveidota bāzes diakrilāta (BDA) un komonomēra (KM) starta kompozīcija.

Tās izveidošanai no atlasītajiem bāzes diakrilātiem izvēlēts diaktilāts ar vismazāko viskozitāti - *Exothane 26* ($\eta = 16,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$). Tas dod iespēju iegūt kompozīciju ar vēlamu viskozitāti, izmantojot mazāku monofunkcionālā komonomēra saturu.

No atlasītajiem KM izvēlēts savienojums ar vismazāko viskozitāti - HPMa ($\eta = 12,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Arī tas dod iespēju iegūt kompozīciju ar vēlamu viskozitāti pie mazāka monofunkcionālā komonomēra satura. Mazāks KM saturs nodrošina blīvāku komponentu šķērssaistīšanos.

3.2.1. att. redzama sistēmas *Exothane 26* – HPMa viskozitātes η atkarība no HPMa satura.



3.2.1. att. Kompozīcijas *Exothane 26* – HPMa viskozitātes η atkarība no KM - HPMa satura

Nolūkā iegūt pēc iespējas mazāk viskozu sistēmu, izvēlējamies to KM saturu, kas atbilst kompozīcijas viskozitātes minimālajai pieļaujamajai robežai - $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Rezultātā fotopolimerizācijas iniciatora TMBFF (2,4,6-trimetilbenzoilfenil fosfāta) optimālās koncentrācijas noskaidrošanai izmantota kompozīcija dota 3.2.1. tabulā.

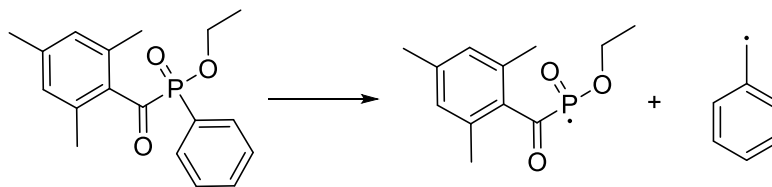
3.2.1. tabula

Optimālās iniciatora koncentrācijas noskaidrošanai izmantotā kompozīcija

Izejvielas apzīmējums	Tirdzniecības nosaukums	Ķīmiskais nosaukums	Koncentrācija, masas %
BDA	<i>Exothane 26</i>	modificēts trimetilheksil dikarbomāts	54,0 - 54,6
KM	HPMA	hidroksipropilmetakrilāts	45,0

Iniciatora saturs kompozīcijā tika variēts diapazonā 0,4 - 1,0 %

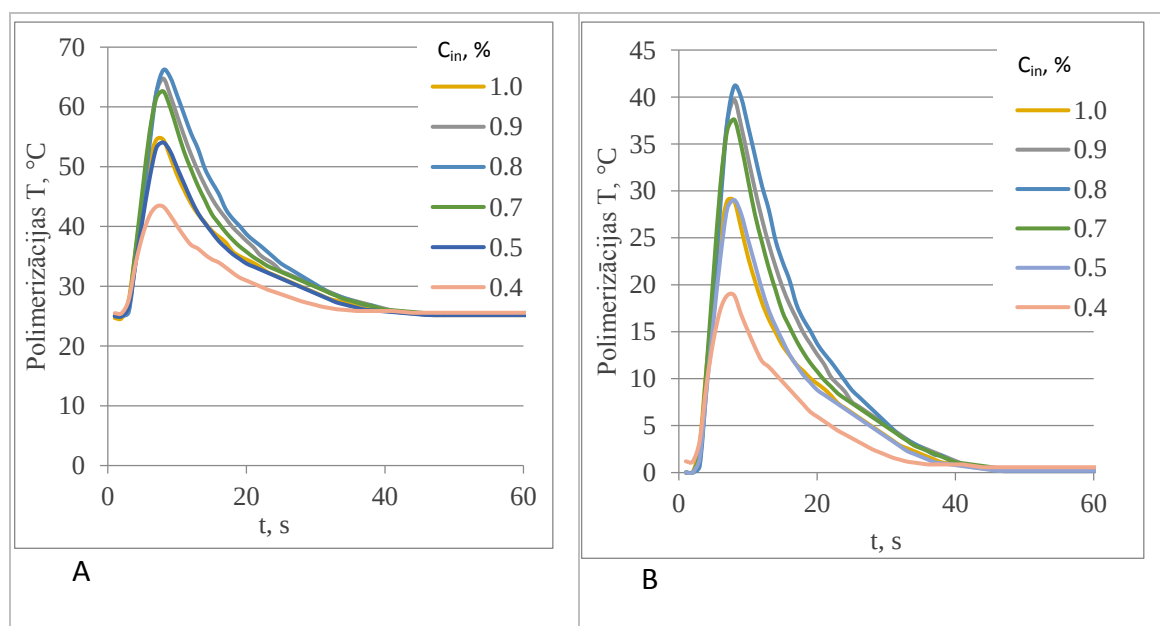
Iniciējot akrilātu polimerizāciju, fotoiniciators 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfāts (TMBFF) UV starojuma iedarbībā sadalās divos brīvos radikāļos $R_1^\bullet$ (etoksi(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfonil - radikālis) un $R_2^\bullet$ (fenil - radikālis) (sk. shēmu 3.2.2.) [75, 157].



3.2.2. att. Iniciatora sadalīšanās brīvajos radikāļos UV starojuma iedarbībā

Tika pētīta UV aktivētas foto kopolimerizācijas gaita pie dažāda iniciatora satura, izmantojot procesa diferenciāli termisko analīzi (DTA) (skat. nod. 2.3.5.) un Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopiju (FTIR IR) (skat. nod. 2.3.6.).

3.2.3. att. parādītas sistēmas *Exothane 26* – HPMa foto polimerizācijas procesā notiekošas temperatūras maiņas līknes.



3.2.3. att. Sistēmas: *Exothane 26* – HPMa temperatūras maiņas līknes foto polimerizācijas procesā pie dažāda iniciatora TMBFF satura C_{in} ; A - $(T_R + T_S)(t)$ līknes (T_R – polimerizācijas temperatūra, T_S - UV lampas izsuktās silšanas temperatūra); B - $T_R(t)$ – diferenciālā līkne.

No att. līknēm tika noteikti sekojoši lielumi (skat. tabula 3.2.4.):

- zem līknes $T_R(t)$ pilna laukuma Q vērtība, kas atbilst polimerizācijas gaitā izdalītajam siltuma daudzumam, respektīvi reakcijas iznākamam.
- zem līknes laukuma vērtība līdz reakcijas laikam 30 s, Q_{30} ,
- vislielākais temperatūras T_R augšanas ātrums $T^\bullet = dT/dt$,

- T_R maksimālā vērtība - T_{MAX} ,
 - $(T_R + T_S)$ maksimālā vērtība T^*_{MAX} ,
 - laiks, kas atbilst reakcijas beigām - t_{∞} .
- Minētie lielumi sakopoti tabulā 3.2.2.

3.2.2. tabula

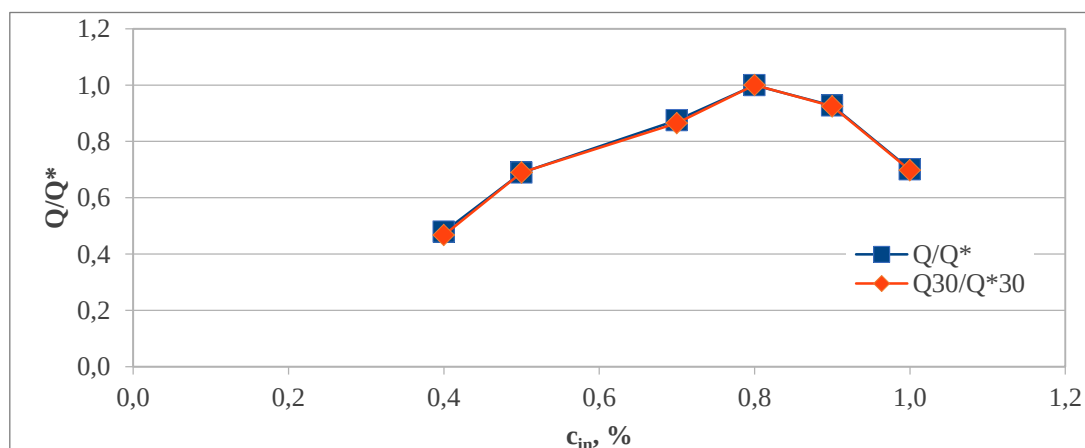
Sistēmas *Exothane 26* un HPMA polimerizācijas reakcijas raksturlielumi pie dažāda iniciatora TMBFF satura

$c_{in}, \%$	Q, nos.vien	Q ₃₀ , nos.vien	$T_{MAX}, ^\circ C$	$T^*_{MAX},$ $^\circ C$	$T^\bullet, ^\circ C/s$	t_{∞}, s
0.4	244	243	18	43	6.1	43
0.5	383	359	29	56	7.3	45
0.7	487	450	37	64	9.9	48
0.8	556	520	41	68	10.5	43
0.9	516	481	40	66	10.3	46
1.0	390	363	29	54	8.3	46

Kā redzams no 3.2.4. tabulas datiem, vislielākā Q vērtība, tātad, vislielākais polimerizācijas reakcijas iznākums, tiek sasniegts pie $c_{in} = 0,8 \%$.

Pie šī paša iniciatora satura tiek sasniegts vislielākais reakcijas iznākums 30 s laikā - Q₃₀

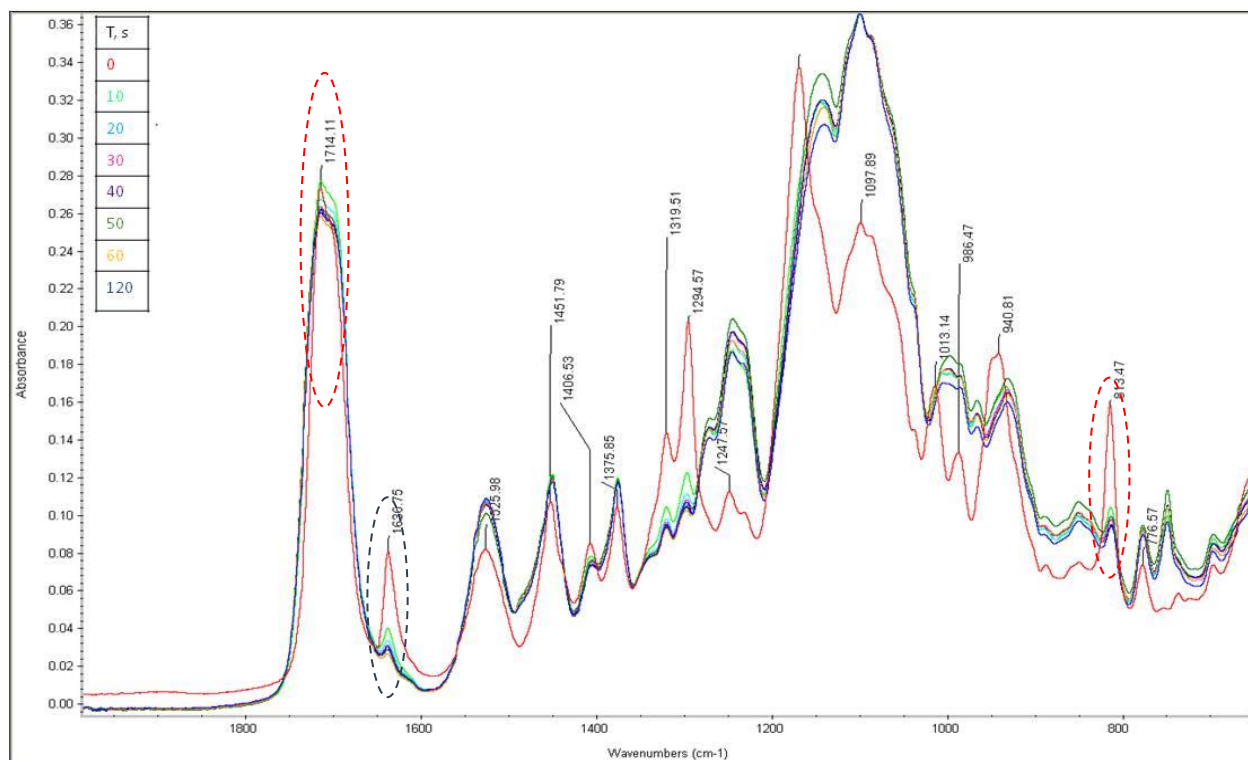
Reakcija iznākuma relatīvā vērtības Q/Q^* un Q_{30}/Q^*_{30} (kur – Q^* un Q^*_{30} ir atbilstošās Q vērtības pie optimālā iniciatora satura) atkarība no iniciatora satura raksturojas ar pārliecinošu ekstrēmumu pie $c_{in} = 0,8 \%$ (attēls 3.2.4.).



3.2.4.att. Q/Q^* un Q_{30}/Q^*_{30} atkarība no c_{in}

Iniciatora TMBFF koncentrācija 0,8% sistēmā *Exothane 26* – HPMA tika uzskatīta par optimālu un izmantota visos pārējos pētījumos.

Sistēmai *Exothane 26* – HPMA ar iniciatora saturu 0,8 % tika uzņemti FTIR-IR spektri pēc dažāda paraugu izturēšanas laika UV starojumā (3.2.5. att.).

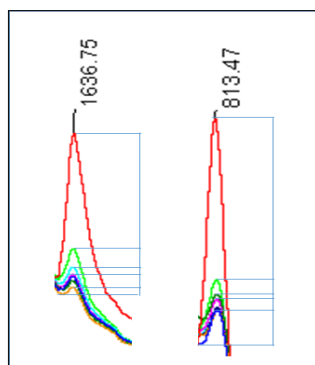


3.2.5.att. Sistēmas: *Exothane 26* – HPMA pārklājumu FTIR-IR absorbcijas spektri diapzonā 2000 – 600 cm^{-1} pēc dažāda UV starojuma iedarbības laika t_{UV} .

Interesi izraisa svārstības, kas saistās ar akrilātu vinilgrupu:

1. 813 cm^{-1} - C=C akrilātu vinilgrupas pagriešanās (*angļu val.: twisting*) svārstības [165];
2. 1636 cm^{-1} - C=C akrilātu vinilgrupas stiepšanās (*angļu val.: stretching*) svārstības [166]

Akrilātu vinilgrupām iesaistoties polimerizācijas procesā, absorbcijas intensitāte šajās spektra joslās samazinās [165, 166, 167].



3.2.6. att. Sistēmas: *Exothane 26* – HPMA pārklājumu FTIR-IR absorbcijas spektri 813 cm^{-1} un 1636 cm^{-1} joslās

Kā redzams no spektriem absorbcijas vērtība A šo svārstību joslā samazinās palielinoties laikam t_{UV} .

To iespējams izmantot akrilātu vinilgrupu konversijas pakāpes $K_{C=C}$ novērtēšanai (3.2.1.) [62, 166 - 171]:

$$K_{C=C} = (R_0 - R_t) R_0 \quad (3.2.1.)$$

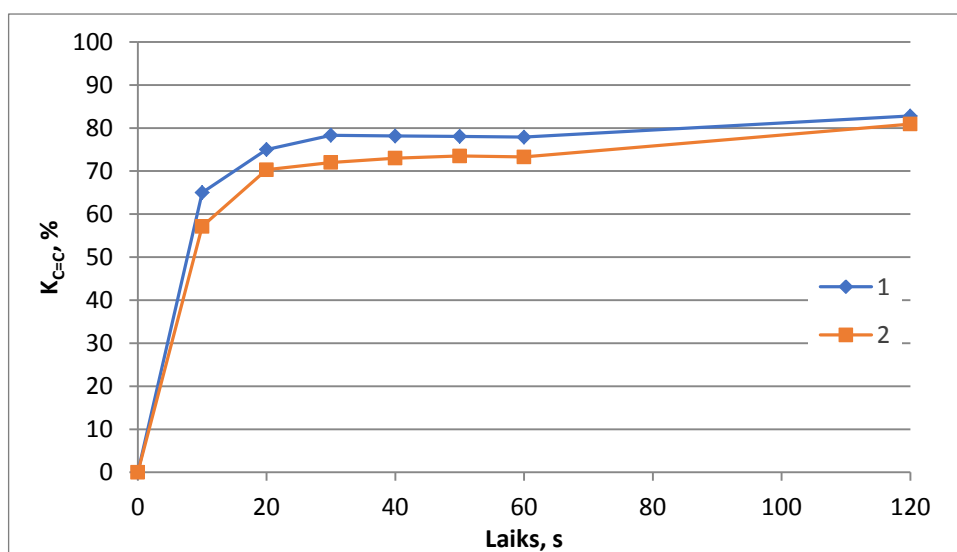
kur:

$R_0 = (A_{810}/A_{1716})_0$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_0$ relatīvā absorbcija pirms izturēšanas UV starojumā

$R_t = (A_{810}/A_{1716})_t$ vai $(A_{1636}/A_{1716})_t$ relatīvā absorbcija pēc noteikta t_{UV} .

A_{1716} – absorbcija 1716 cm^{-1} diapazonā (akrilāta C=O grupas stiepšanās (*angļu val.:* *stretching*) svārstības [165, 166], kas polimerizācijas procesā nemainās.

Kā redzams 3.2.7. attēlā, pietiekami liela $K_{C=C}$ vērtība tiek sasniegta jau pēc pirmajām UV iedarbības sekundēm.



3.2.7.att. Nepiesātināto saišu konversijas pakāpe $K_{C=C}$ atkarībā no t_{UV} (aprēķināta: 1 - pēc 813 cm^{-1} , 2 - pēc 1636 cm^{-1} joslas).

$K_{C=C}$ galējā vērtība nepārsniedz 80%. Tas nozīmē, ka atlikušie 20% akrilātu vinilgrupu kopolimerizācijas procesā neiesaitās.

Līdzīga nepiesātināto saišu konversijas pakāpes $K_{C=C}$ gaita konstatēta arī poliesterakrilātu un uretāna akrilāta polimerizācijā UV starojumā, kad polimerizācijas $K_{C=C}$ sasniedz līdz 80% apjomu un polimerizācijas straujākais $K_{C=C}$ kāpums ir pirmajās 10 s. [63, 166-171].

3.3 BĀZES DIAKRILĀTA UN KOMONOMĒRU IZVĒLE UN TO SATURA ATTIECĪBU NOSKAIDROŠANA

Svarīgākais uzdevums bija, izmantojot atlasīto komonomēru klāstu, noskaidrot piemērotākos savienojumus un to satura attiecības, kas ļautu izveidot kompozīcijas, kuru foto kopolimerizācijas procesā iespējams iegūt daudzām pretrunīgajām prasībām atbilstošus pārklājumus.

3.3.1 Bāzes diakrilāta (BDA) ietekme uz kopolimerizācijas procesu

Iepriekšējā nodaļā atrastās sistēmas K1 sastāvā ietilpst bāzes diakrilāts *Exothane 26* (kompozīcijas sastāvu skat. 3.3.2. tab.).

Tās veidotā pārklājuma stiprības - deformācijas rādītāji ($E = 47 \text{ MPA}$ un $\varepsilon = 16 \%$) neatbilst 3.1.1. nodaļā pārklājumam noteiktajām prasībām ($E = 200 - 2000 \text{ MPa}$; $\varepsilon_B = 20 - 160 \%$).

Tāpēc turpmākajiem pētījumiem, vadoties no iepriekšējās nodaļas rezultātiem, tika pārbaudītas sistēmas ar pārējiem bāzes diakrilātiem. Pētījumos izmantojām kompozīcijas, kas saturēja kādu no izvēlētajiem bāzes diakrilātiem, komonomēru hidroksipropilmetakrilātu (HPMA, 45,2 %) un fotoiniciātoru 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfātu (TMBFF 0,8 %).

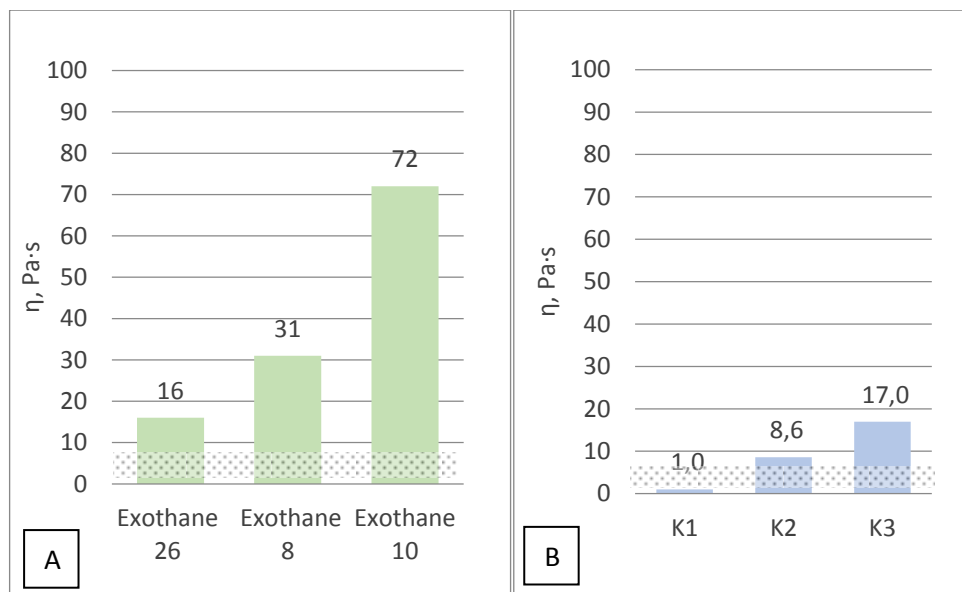
Kompozīciju sastāvs parādīts (tab. 3.3.1).

3.3.1. tabula

Kompozīcijās ieejošo BDA saturs

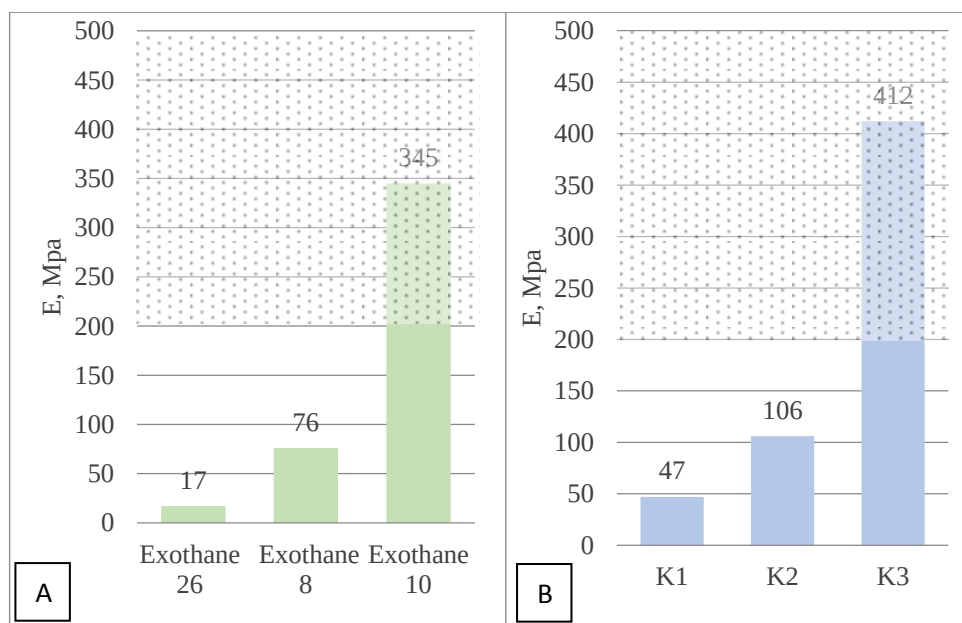
Kompozīcijas nr.	<i>Exothane 26</i>	<i>Exothane 8</i>	<i>Exothane 10</i>
	Konc, masas %		
K1	54		
K2		54	
K3			54

Novērtēta visu kompozīciju viskozitāte pirms UV aktivētas šķērssaistīšanās (attēls 3.3.1.B). Dati salīdzināti ar tīru bāzes diakrilātu datiem, ko sniedz ražotājs (attēls 3.3.1.A).

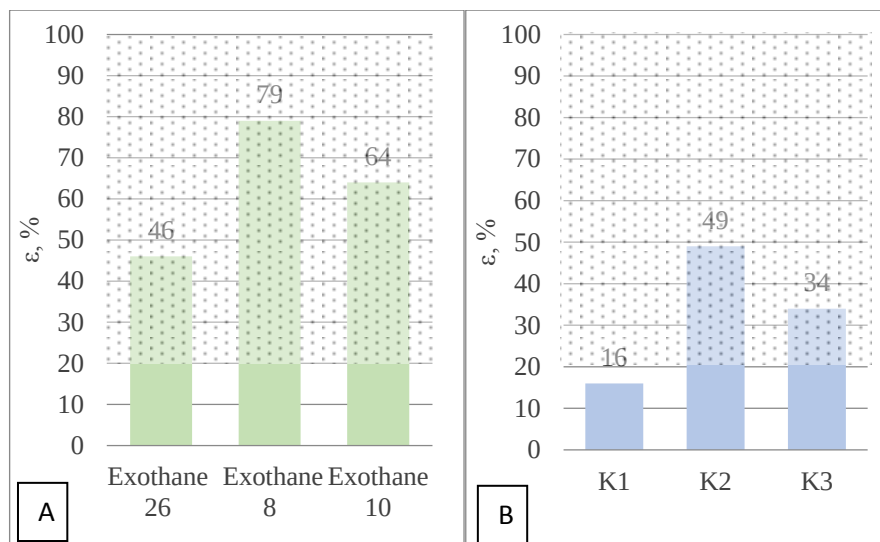


3.3.1. att. Nopolimerizētu kompozīciju viskozitātes η vērtības bāzes diakrilātiem (A) un kopolimēriem (B). Fakturētā zona atbilst prasībās noteiktajam viskozitātes diapazonam (1 - 5 MPa·s)

No veiktajiem eksperimentiem redzams, ka vienīgā kompozīcija, kas atbilst uzstādītajām viskozitātes prasībām satur bāzes diakrilātu *Exothane* 26. Tā kā pārklājumam ir ļoti svarīgas plēves mehāniskās īpašības, turpmāk izveidotie sastāvi polimerizēti un novērtēti kompozīciju UV aktivētas kopolimerizācijas produktu stiprības - deformācijas rādītāji (att. 3.3.2., att. 3.3.3.).



3.3.2. att. Polimerizētu kompozīciju elastības modulis E bāzes diakrilātiem (A) un kopolimēriem (B). Fakturētā zona atbilst prasībās noteiktajam E diapazonam (>200 MPa)



3.3.3. att. Polimerizētu kompozīciju trūkšanas pagarinājums ϵ_B bāzes diakrilātiem (A) un kopolimēriem (B). Fakturētā zona atbilst prasībās noteiktajam ϵ_B diapazonam ($>20\%$)

Stiepes elastības moduļa E vērtības kompozīcijām ar dažādiem BDA būtiski atšķiras (3.3.2 att.).

E vērtība pieaug kompozīciju rindā: $E_{26} < E_8 < E_{10}$. Tajā pašā rindā pieaug paša BDA elastības moduļa vērtības (ražotāja dati, skat. Tabula 2.1.2. nodaļā 2.1.1.).

Ražotājs neizpauž informāciju par atsevišķi izmantoto *Exothane* saimes diakrilātu ķīmisko uzbūvi. Bija zināms, ka tie ir atšķirīgas molekulmasas uretāndimetakrilāta modificēšanas produktu maisījums. Spriežot pēc pētāmo šķērssaistīto BDA elastības moduļa E vērtībām (kas šķērssaistītiem polimēriem ir proporcionāla šķērssaistīšanās pakāpei ν), pētāmo BDA ν vērtības pieaug rindā $E_{26} > E_8 > E_{10}$. Akrilgrupas atrodas diakrilāta molekulu galos, tāpēc tas ir iespējams vienīgi tad, ja šajā rindā samazinās BDA molekulas garums (molekulmasa). Līdzīgā rindā kā BDA gadījumā pieaug arī kopolimēra elastības moduļa vērtība. Tas nozīmē, ka, ja nepieciešams iegūt kopolimēru ar lielāku E vērtību, jāizmanto BDA ar mazāku molekulmasu.

Fakts, ka E vērtība kopolimēram pārsniedz tīra BDA polimēra E vērtību, varētu būt saistīts ar atšķirībām sprieguma σ – deformācijas ϵ sakarību noteikšanas apstākļiem (slogošanas ātrums BA ražotāja noteikšanas gadījumā bija 10 mm/min, taču eksperimentos izmantotais slogošanas ātrums 25 mm/min).

Polimerizētu kompozīciju trūkšanas pagarinājuma vērtības pieaug rindā: $E_{26} < E_{10} < E_8$. Šie dati lika spriest, ka *Exothane* saimes diakrilāti nav lineāri.

Izvērtējot kompozīcijas pēc mehāniskajiem rādītājiem, sistēma ar *Exothane 10* bija vienīgā, kuras vērtības iekļāvās definēto prasību apgabalā, taču šīs sistēmas viskozitāte ievērojami pārsniedza nepieciešamo (attēls 3.3.1.B.).

Pirms tālākajiem testiem, tika noteikta šo sistēmu polimerizācijas procesa DT analīze (skat. nodaļu 2.3.5.).

No eksperimentālām līknēm $(T_R + T_S)(t)$ un $(T_R)(t)$ noteikts polimerizācijas izdalītais siltuma daudzums Q un maksimālā polimerizācijas laikā sasniegtā temperatūra T_{MAX} .

Rezultāti apkopoti 3.3.2. tabulā.

3.3.2. tabula

Dažādu BDA kompozīciju fotopolimerizācijas procesu raksturojošie lielumi

Kompozīcijas Nr.	Kompozīcijā ieejošais BDA	Reakcijas siltuma daudzums Q, nos.vien.	T _{MAX} , °C
K1	<i>Exothane 26</i>	556	68
K2	<i>Exothane 8</i>	724	43
K3	<i>Exothane 10</i>	702	40

Kā redzams no 3.3.2 tabulas, spriežot pēc Q un T_{MAX} vērtībām, esošajos UV aktivācijas apstākļos visi *Exothane* grupas diakrilāti atrodas T_{MAX} uzstādīto prasību robežās, tāpēc turpmākiem pētījumiem izmantoti visi trīs no izvēlētajiem BDA.

Lai iegūtu viskozitātes un mehānisko īpašību prasībām atbilstošus pārklājumus, tika veidotas kompozīcijas, kurās KM un iniciatora saturs paliek nemainīgs (attiecīgi, 45,2 un 0,8%), taču tika veiktas variācijas BDA sastāvā iekļaujot visus trīs pētītos BDA attiecībās 1:1:1 un attiecībā 2:1:1. Kopīgais BDA saturs paliek nemainīgs 54%.

Kompozīciju sastāvs dots zemāk (tab. 3.3.3).

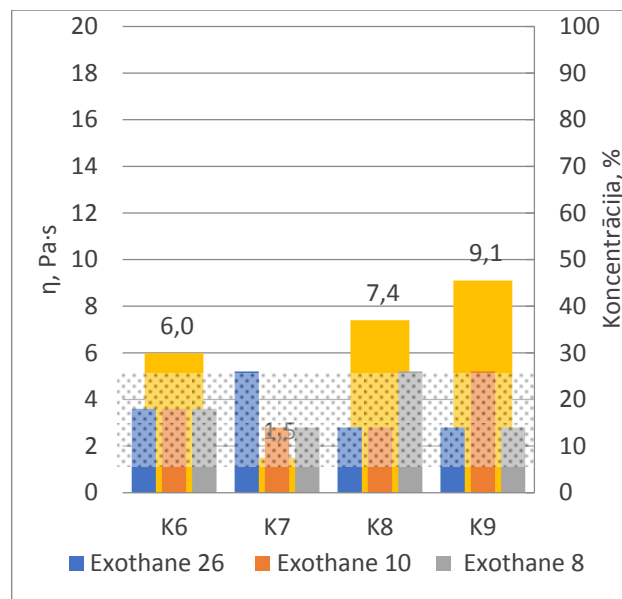
3.3.3. tabula

Kompozīcijās ieejošo BDA saturs

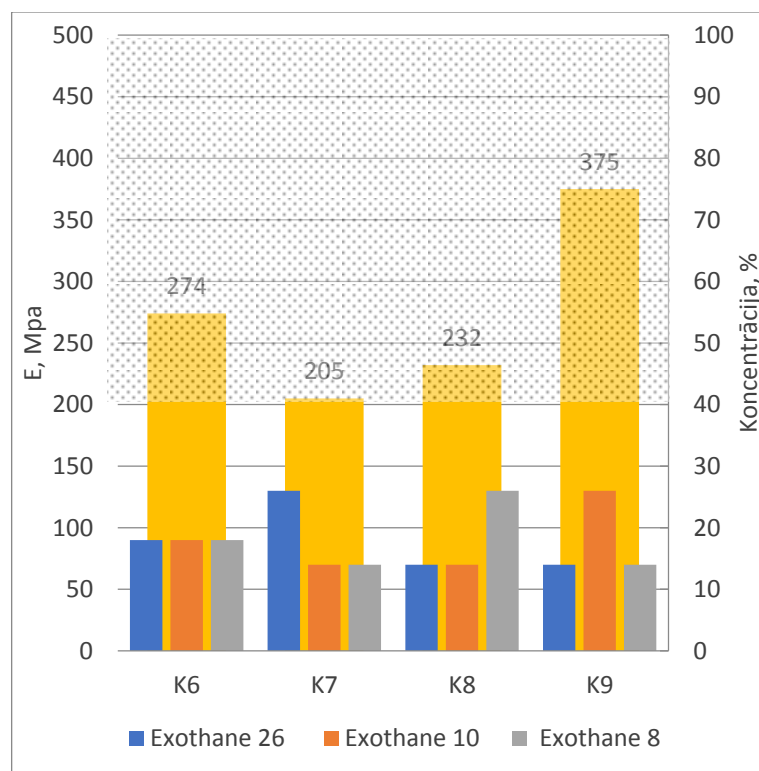
Kompozīcijas nr.	<i>Exothane 26</i>	<i>Exothane 8</i>	<i>Exothane 10</i>
	Konc, masas %		
K6	18	18	18
K7	26	14	14
K8	14	26	14
K9	14	14	26

Novērtēta visu sistēmu viskozitāte pirms UV aktivētas šķēsaistīšanās (att. 3.3.4.) un polimerizētu paraugu stiprības - deformācijas rādītāji (att. 3.3.5. un att. 3.3.6.).

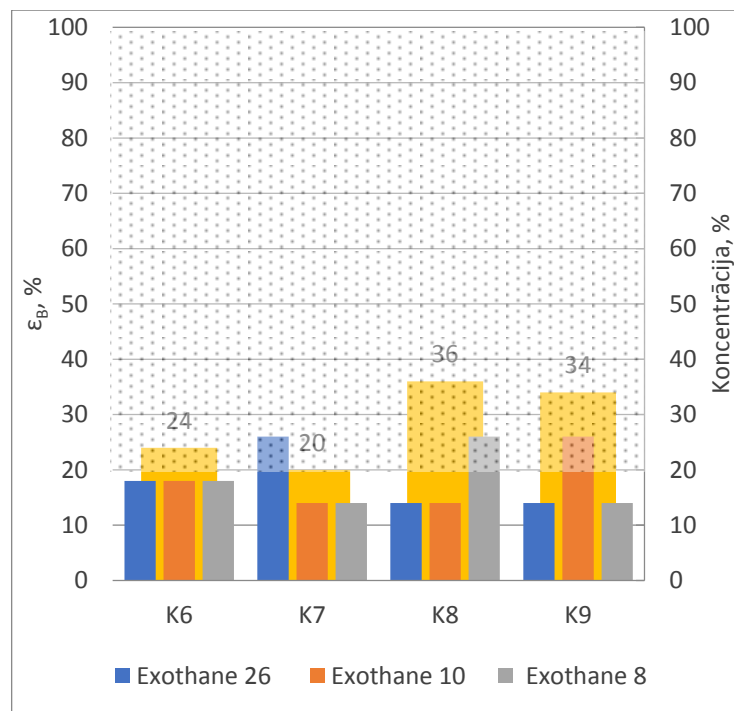
Prasībām atbilstošais apgabals attēlos fakturēts.



3.3.4. att. Napolimerizētu kompozīciju (tab. 3.3.3.) viskozitātes η vērtības atkarībā no kompozīcijā ieejošo BDA koncentrācijas



3.3.5. att. Polimerizētu kompozīciju (tab. 3.33.) stiepes elastības moduļa E vērtības atkarībā no kompozīcijā ieejošo BDA koncentrācijas



3.3.6. att. Polimerizētu kompozīciju (tab. 3.3.3.) trūkšanas pagarinājuma ϵ_B vērtības atkarībā no kompozīcijā izejošo BDA koncentrācijas

Visu pētīto sistēmu raksturlielumi apkopoti tabulā 3.3.4.

Ar zaļu krāsu atzīmētas to rādītāju vērtības, kas atbilst uzstādītajām prasībām.

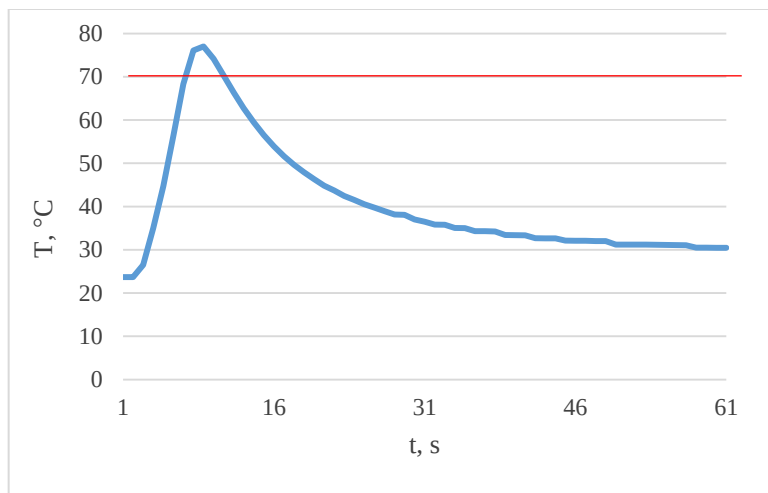
3.3.4. tabula

Pētīto sistēmu raksturīgās īpašības

Kompozīcijas nr.	Raksturīgās īpašības		
	Viskozitāte η , Pa·s	Elastības modulis E, MPa	Trūkšanas pagarinājums ϵ_B , %
K1	1,0	47	16
K2	8.6	106	49
K3	17.0	412	34
K6	6.0	274	24
K7	1.5	205	20
K8	7.4	232	36
K9	9.1	375	34

Kā redzams kompozīcija K7, kas satur visus trīs pētītos *Exothane* grupas diakrilātus atbilst visu noteikto rādītāju prasībām, lai gan mehāniskās īpašības ir ļoti tuvu zemākajam prasību apgabalam, šīs kompozīcijas īpašības ir vistuvākās uzstādītajām prasībām, tāpēc šī kompozīcija izmantota turpmākajiem pētījumiem.

Turpmāk veicot šīs kompozīcijas UV aktivētas polimerizācijas procesa DT analīzi (skat. nod. 2.3.5.), konstatējām ka polimerizācijas faktiskās temperatūras ($T_R + T_S$) vērtība pārsniedz 70 °C - maksimāli pieļaujamo temperatūru pārklājuma cietēšanas procesā (3.3.7. att.).



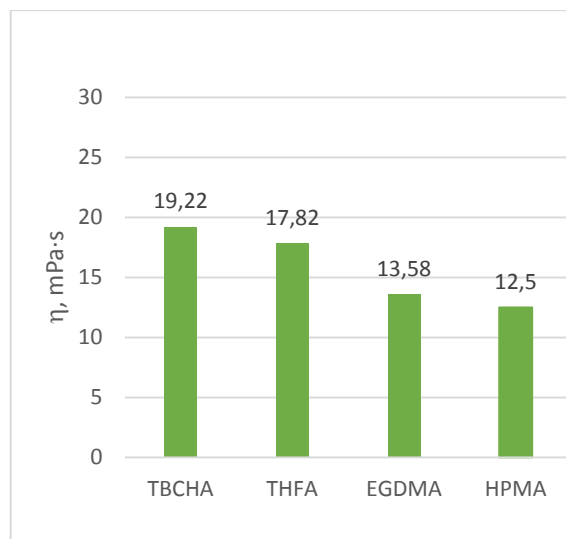
3.3.7. att. Polimerizācijas temperatūras atkarība no reakcijas laika kompozīcijai K7

Tāpēc tālākos pētījumos bija nepieciešams noskaidrot vairāku citu KM un to satura ietekmi uz nepolimerizētas sistēmas viskozitāti, kā arī polimerizācijas laikā sasniedzamo temperatūru.

3.3.2 Komonomēra izvēle

KM sistēmā darbojas gan kā mazāk viskoza komponente, kas ļauj regulēt kopējās sistēmas viskozitāti, gan kā komponente, kas piedalās kopolimerizācijas reakcijās ar BDA (skat. nodaļu 1.5.1.). Piedaloties kopolimerizācijas šķērssaistīšanās reakcijās KM var ietekmēt polimerizācijas gaitu un polimerizācijas gaitā izdalīto siltuma daudzumu, tātad arī polimerizācijas gaitā sasniedzamās maksimālās temperatūras vērtību T_{MAX} [21, 63, 68, 69, 160].

Pētīti trīs izvēlētie monofunkcionālie monomēri: hidroksipropilmetakrilāts (HPMA), tetrahidrofurfurilakrilāts (THFA), terc-butilcikloheksilakrilāts (TBCHA) un viens bifunkcionāls monomērs etilēnglikoldimetakrilāts (EGDMA), kura viskozitātes vērtība ir tuva pārējo izvēlēto KM viskozitātes vērtībām (3.3.8. att.).



3.3.8. att. Izmantoto KM viskozitātes η vērtības

Testēto kompozīciju sastāvs atvasināts no sistēmas K7 sastāva: fotoiniciators - 0,8%; BDA attiecība 2:1:1 (*Exothane 26: Exothane 8: Exothane 10*). KM testēti koncentrāciju apgabalā no 10 % līdz 45 %. Kompozīciju sastāvs dots 3.3.5. tabulā.

3.3.5. tabula

Komonomēru noteikšanai izmantoto kompozīciju sastāvs

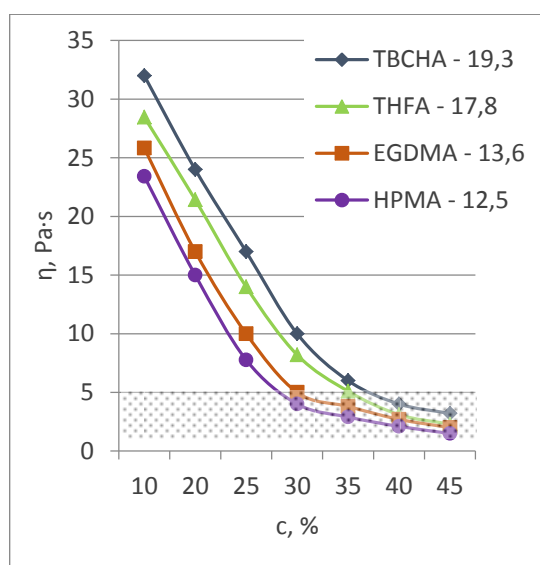
Komp. Nr.	BDA			KM			
	<i>Exothane 26</i>	<i>Exothane 8</i>	<i>Exothane 10</i>	HPMA	TBCHA	EGDMA	THFA
	Koncentrācija, masas %						
K7	26	14	14	45			
K10	29	15	15	40			
K11	31	17	17	35			
K12	33	18	18	30			
K13	36	19	19	25			
K14	38	21	21	20			
K15	43	23	23	10			
K16	26	14	14		45		
K17	29	15	15		40		
K18	31	17	17		35		
K19	33	18	18		30		
K20	36	19	19		25		
K21	38	21	21		20		
K22	43	23	23		10		
K23	26	14	14			45	
K24	29	15	15			40	
K25	31	17	17			35	
K26	33	18	18			30	
K27	36	19	19			25	
K28	38	21	21			20	
K29	43	23	23			10	

K30	26	14	14				45
K31	29	15	15				40
K32	31	17	17				35
K33	33	18	18				30
K34	36	19	19				25
K35	38	21	21				20
K36	43	23	23				10

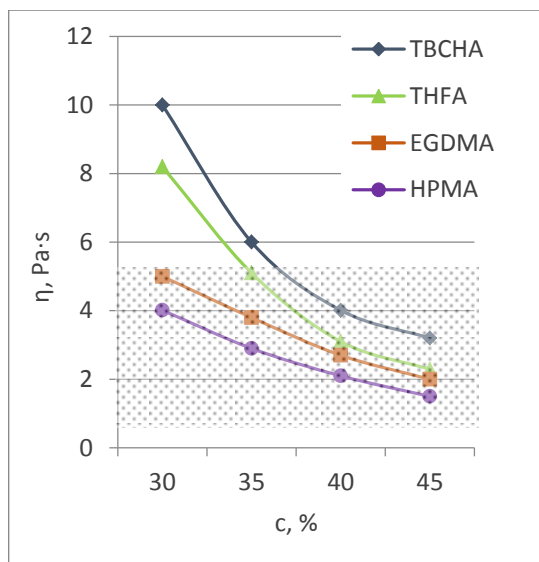
3.3.3 Komonomēru ietekme uz nepolimerizētas sistēmas viskozitāti un plūstamību

Nepolimerizētu testēto sistēmu viskozitātes η atkarība no KM satura redzama 3.3.9. attēlā un 3.3.10. attēlā. Sistēmas viskozitāti nosaka paša KM viskozitāte un tā saturs (att. 3.3.9.).

Pie vienāda KM satura viskozitāte vērtība ir jo lielāka, jo lielāka ir KM viskozitāte.



3.3.9. att. Nepolimerizētu kompozīciju (3.3.5. tab.) viskozitātes η vērtības atkarība no KM koncentrācijas (skaitļi pie KM apzīmējumiem – KM viskozitāte, mPa·s)

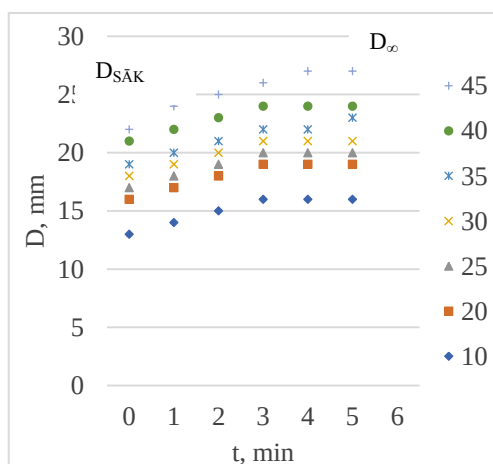


3.3.10. att. Nepolimerizētu kompozīciju viskozitātes vērtības η atkarība no KM koncentrācijas prasībām atbilstošajā viskozitātes apgabalā

Kā redzams 3.3.9. attēlā, praktiski visi pētītie KM spēj nodrošināt sistēmas viskozitātes vērtību noteiktajā intervālā, ja to koncentrācija ir vienāda vai pārsniedz 40 %.

Prasība, lai nepolimerizētu sistēmu viskozitāte nepārsniegtu 5 Pa·s un nebūtu zemāka par 1 Pa·s saistīta ar nepieciešamību nodrošināt optimālu kompozīcijas plūstamību pārklājuma uzklāšanas procesā. Ilggadēja pieredze rāda, ka ja $\eta > 5$ Pa·s uzklātā kompozīcijas doza nepietiekami izplūst pa pārklājamo virsmu un pārklājums veidojas biezāks nekā 50 μm , kas var veicināt polimerizācijas T pieaugumu > 70 °C. Ja $\eta < 1$ Pa·s, pārklājums izplūst pa naga virsmu ārpus pārklājamā apgabala (skat. nodaļu 3.1.1.).

Kompozīcijas viskozitātes eksperimentāla noteikšana ir pietiekami darbietilpīga un prasa samērā lielu pētāmā parauga tilpumu (vismaz 100 ml). Šķīta lietderīgi novērtēt kompozīcijas spēju izplūst pa pārklājamo virsmu izmantojot izstrādāto standartizēta piliena metodi (skat. 2.3.4. nodaļu).



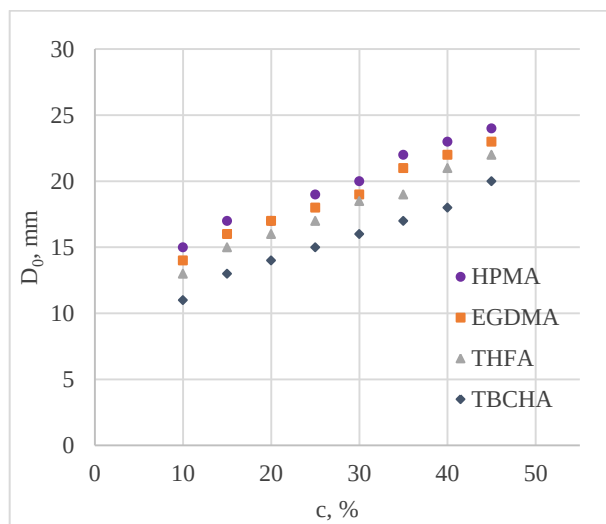
3.3.11. att. Piliena diametra D izmaiņa laikā sistēmām ar dažādu THFA saturu (masas %)

Pēc piliena novietošanas uz virsmas (skat. nodaļu 2.3.4.), pirmo korekti izmērāmo izplūdušā piliena diametra mērījumu iespējams veikt pēc 1 min. Uzskatīsim to par sākuma diametru – D_0 (skat. 3.3.11. att.).

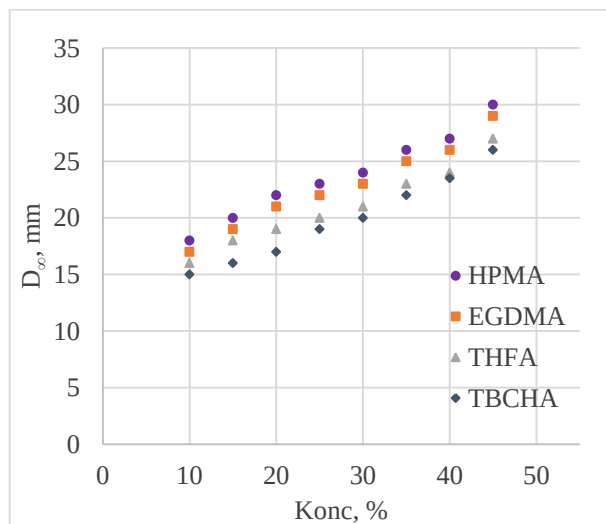
Izplūstošā piliena diametrs laikā palielinās un pēc ≈ 5 min sasniedz līdzsvara vērtību - D_∞ (3.3.11. att.).

Gan D_0 , gan D_∞ vērtība palielinās, pieaugot KM saturam, resp., samazinoties sistēmas viskozitātei (3.3.12. att., 3.3.13. att.).

Pie vienāda KM satura D_0 un D_∞ vērtība samazinās palielinoties paša KM viskozitātei.



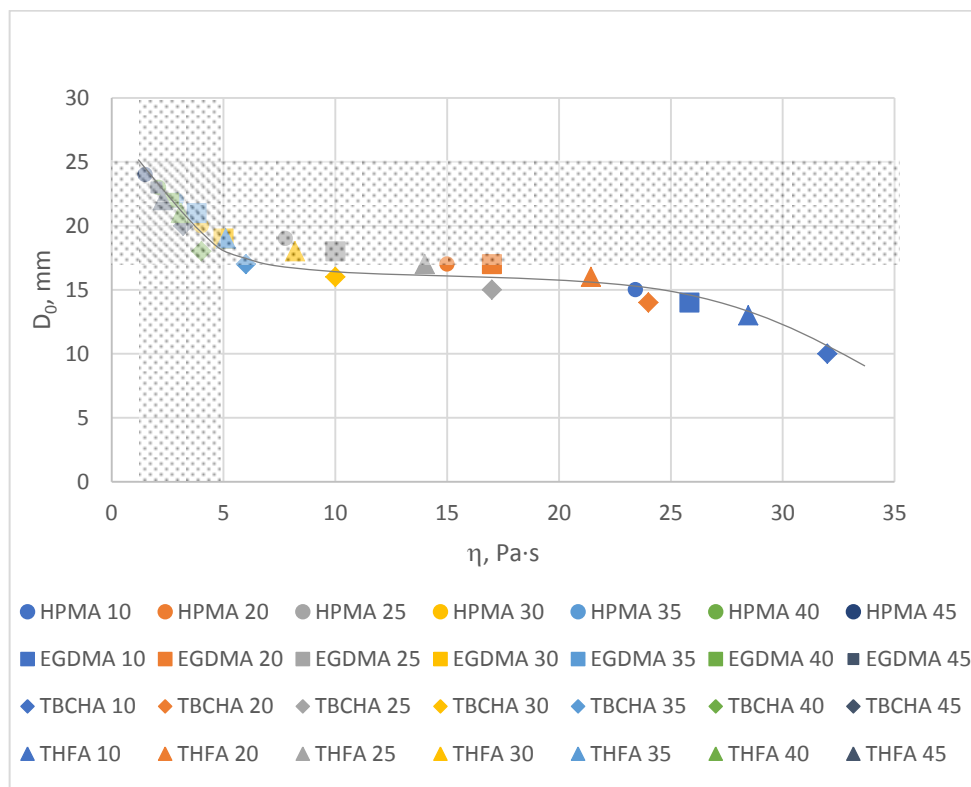
3.3.12. att. Sistēmu D_0 vērtības atkarība no KM satura



3.3.13. att. Sistēmu D_∞ atkarība no KM satura

Izplūstošā piliena diametra D vērtība viennozīmīgi saistīta ar izplūstošās sistēmas viskozitāti η . Lielākām D vērtībām atbilst mazāka viskozitātes vērtība.

3.3.14. attēlā redzams, ka D_0 un η vērtības veido vienotu s-veida līkni, ko apmierinoši iespējams aprakstīt ar trešās pakāpes polinomu¹ (līnija attēlā).



3.3.14. att. KM saturošu sistēmu D_0 un η savstarpējā sakarība

Tas dod iespēju novērtēt sistēmas viskozitātes η vērtību, veicot izplūstošā piliena diametra D mērījumus.

Lai sistēmas viskozitātes η vērtība atrastos pielaujamā intervālā 1 – 5 Pa·s, D_0 vērtībai jābūt 17 – 25 mm robežās.

Balstoties uz viskozitātes un plūstamības pētījumu datiem, turpmākiem pētījumiem pētāmo kompozīciju apgabals tika sašaurināts, izslēdzot sistēmas ar KM koncentrāciju 10%, 20% un 25%, kas neatbilst reoloģisko īpašību prasībām.

3.3.4 KM ietekme uz sistēmas kopolimerizācijas procesa gaitu

Lai noskaidrotu KM ietekmi uz kopolimerizācijas gaitu uzskatījām par iespējamu aprobežoties ar diviem pietiekami svarīgiem raksturlielumiem: akrilātu nepiesātināto saišu konversija pakāpes $K_{C=C}$ (skat. nodaļu 2.3.6.) maiņu laikā un polimerizācijas diferenciālas temperatūras maiņu laikā, fiksējot maksimālo polimerizācijas temperatūru T_{MAX} (skat. nodaļu 2.3.5.).

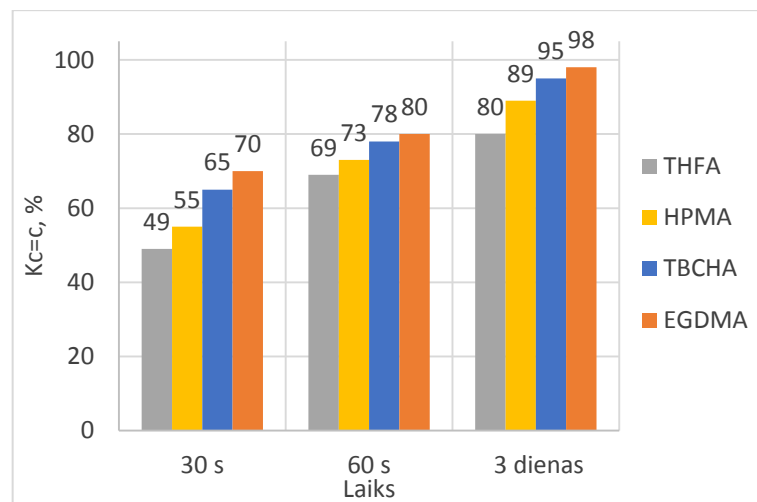
Nepiesātināto saišu konversijas pakāpes $K_{C=C}$ maiņa laikā ir viens no būtiskākajiem UV aktivētas polimerizācija gaitas kritērijiem.

¹ $D = 24,969 + 1,3975 \eta + 0,072\eta^2 - 0,0013\eta^3$, $R^2 = 0,9394$.

Kā jau tika konstatēts, sistēmai K1, kas saturēja *Exothane 26* un HPMA šis lielums strauji pieaug jau pirmo desmit sekunžu laikā (att. 3.2.7.) un sasniedz 60 – 70% līmeni.

Tika pētītas četras sistēmas uz BDA maisījuma bāzes (*Exothane 26*, *Exothane 10*, *Exothane 8*, atbilstoši 2:1:1) ar KM saturu 35 %.

Līdzīgs $K_{C=C}$ maiņas raksturs vērojams arī sistēmām ar atšķirīgiem KM (3.3.15. att.).

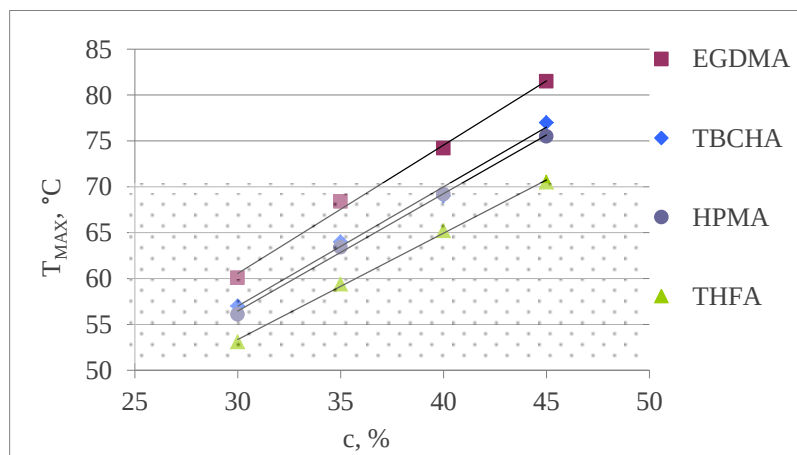


3.3.15. att. Nepiesātināto saišu konversijas pakāpe $K_{C=C}$ (pēc akrilātu vinilgrupu IS svārstību intensitātes pie 813 cm^{-1}) pēc 30 un 60 s UV starojuma iedarbībā un pēc 3 dienu izturēšanas istabas temperatūrā

Pietiekami augsta nepiesātināto saišu konversijas pakāpe tiek sasniegta visu četru pētīto monomēru gadījumā. Konversijas pakāpes pieauguma temps un $K_{C=C}$ maksimālā vērtība palielinās KM rindā: THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA.

Īpaši jāatzīmē, ka pēc polimerizētu paraugu izturēšanas 3 dienu laikā $K_{C=C}$ vērtība manāmi pieaug. Acīmredzot notiek lēna atlikušo vinilgrupu kopolimerizācija bez UV aktivācijas.

Kopolimerizācijas procesā sasniegtās T_{MAX} vērtības atkarība no KM satura parādīta 3.3.16. attēlā.



3.3.16. att. Polimerizācijas temperatūras T_{MAX} atkarība no KM koncentrācijas

Palielinoties koncentrācijai T_{MAX} vērtība visiem KM pieaug līdzīgi.

Pie vienādas koncentrācijas T_{MAX} vērtība, tāpat kā $K_{C=C}$ līdzsvara vērtība, pieaug rindā: THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA.

$K_{C=C}$ un T_{MAX} vērtības būtu uzskatāmas kā salīdzinoši rādītāji konkrēta KM aktivitātes novērtēšanai kopolimerizācijas procesā.

Pārliecinoši lielākā aktivitāte ir diakrilātam - EGDMA.

Spriest par to, kāpēc veidojas tieši šāda KM aktivitātes rinda saistībā ar šo savienojumu ķīmisko uzbūvi bez dziļākiem pētījumiem ir grūti. Būtisks šķērslis ir arī tas, ka kopolimerizācijas bāzes diakrilātu ķīmiskā uzbūve mums nav zināma.

3.3.5 Atšķirīgu KM ietekme uz sistēmas kopolimerizācijas gala produkta svarīgākiem rādītājiem

Tika pētītas vairākas sistēmas uz BDA maisījuma bāzes (*Exothane 26*, *Exothane 10*, *Exothane 8*, atbilstoši 2:1:1) ar KM saturu 35 %.

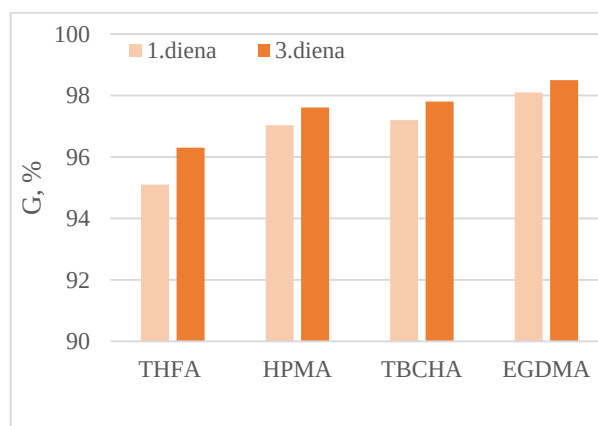
Pie mazāka KM satura nepolimerizētas sistēmas viskozitāte pārsniedz prasīto (> 5 MPa·s), pie lielāka KM satura – T_{MAX} vērtība ir lielāka par prasīto (> 70°C).

Visus zemāk aplūkotos šķērssaistīta produkta rādītājus tehnisku iemeslu dēļ nebija iespējams noteikt tūlīt pēc fotopolimerizācijas. Tāpēc mērījumi tika veikti paraugiem aptuveni pēc 24 stundām (vienas dienas).

Nolūkā noskaidrot, vai nenotiek kādi postpolimerizācijas efekti, paraugi tika testēti arī pēc 72 stundām (trīs dienām).

Šķērssaistītu struktūru izveidošanos kopolimerizācijas gaitā raksturo šķērssaistītās daļas saturs gala produktā – gelfrakcija G.

Kā redzams no 3.3.17. attēla visu KM gadījumā tiek sasniegta liela G vērtība - virs 95%.



3.3.17. att. Polimerizētu sistēmu gelfrakcijas G vērtības (KM saturs 35%): 1 dienu un 3 dienas pēc polimerizācijas

Sasniegtās G vērtības pieaug KM rindā: THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA.

G vērtība manāmi pieaug pēc trīs dienām no polimerizācijas veikšanas. Pieauguma vērtība samazinās līdzīgā rindā.

Gēla frakcija raksturo polimēra šķērssaistītās (nešķīstošās) daļas saturu sistēmā, bet nedod priekšstatu par tās šķērssaistīšanās pakāpi.

Šķērssaistītās daļas šķērssaistīšanās pakāpi iespējams novērtēt izejot no eksperimentāli noteiktas šķērssaistītās daļas līdzsvara uzbriešanas pakāpes vērtības – Q (3.3.1.) (skat. nod. 2.3.8.).

$$Q = [(m_S - m_D) / m_D] \cdot 100, \% \quad (3.3.1.)$$

kur: m_S – šķērssaistītās daļas parauga masa uzbriedinātā stāvoklī, m_D – izžāvēta parauga masa.

Q vērtība pilnībā atkarīga no šķērssaistītā polimēra šķērssaistīšanās pakāpi raksturojošā parametra M_C – polimēra vidēji statistiskās molekulmasas starp tuvāk esošām šķērssaitēm [161].

Jo lielāka polimēra uzbriešanas pakāpes Q vērtība kādā šķīdinātājā, jo vājāk šķērssaistīts polimērs, lielāka M_C vērtība.

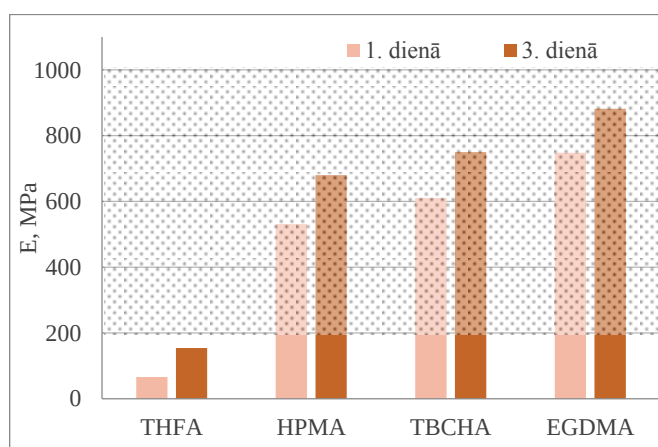
Mūsu gadījumā izmantot vērtības novērtēšanai Flory–Rehner vienādojumu [162], kas saista šķērssaistīta polimēra tilpuma daļu ϕ_{POL} uzbriedušā polimērā ar tā M_C vērtību nebija iespējams. Tas tāpēc, ka vienādojums piemērots vāji sašūtiem (lielas M_C vērtības) superelastīgiem polimēriem

Neatkarīgi no izmantotā KM eksperimentāli noteikto šķērssaistīto paraugu uzbriešanas pakāpes Q vērtības ir ļoti mazas (0,9 – 1,8 %) un raksturojas ar samērā lielu izkliedi.

Tām atbilstošas ϕ_{POL} vērtības ir 0,95 – 0,99 robežās, kas liecina par lielu gēla šķērssaistīšanās pakāpi un, tātad, mazām M_C vērtībām.

Svarīgākais šķērssaistīta polimēra deformatīvo īpašību rādītājs, kura vērtību viennozīmīgi nosaka šķērssaistīšanās pakāpe, ir sākotnējais stiepes elastības modulis $E = \lim d\sigma/d\varepsilon \big|_{\varepsilon \rightarrow 0}$ [174].

Kā redzams 3.3.18. attēlā, šķērssaistītu pārklājuma paraugu E vērtības sistēmām ar dažādiem KM krasi atšķiras. E vērtība būtiski aug KM rindā THFA < HPMa < TBCHA < EGDMA.



3.3.18. Pārklājuma stiepes elastības moduļa E vērtība dažādos KM saturošām kompozīcijām (KM saturs – 35%)

EGDMA gadījumā E vērtība ir gandrīz 10 reizes lielāka salīdzinot ar THFA.

Vāji šķērssaistīta superelastīga polimēra elastības moduļa E (Pa) un M_C (g/mol) lielumus saista sakarība (3.3.7.) [173]

$$M_C = 3\rho RT / E \quad (3.3.2.)$$

kur: ρ - šķērssaistīta polimēra blīvums, g/m³

R – universālā gāzu konstante, 8,3 m³Pa/kmol

T – temperatūra, K.

Kā redzams, šķērssaistīta polimēra M_C vērtība ir apgriezti proporcionāla polimēra E moduļa vērtībai.

Šķērssaistīšanas pakāpes novērtēšanai izmanto arī lielumu šķērssaišu blīvums - ν (mol/m³)

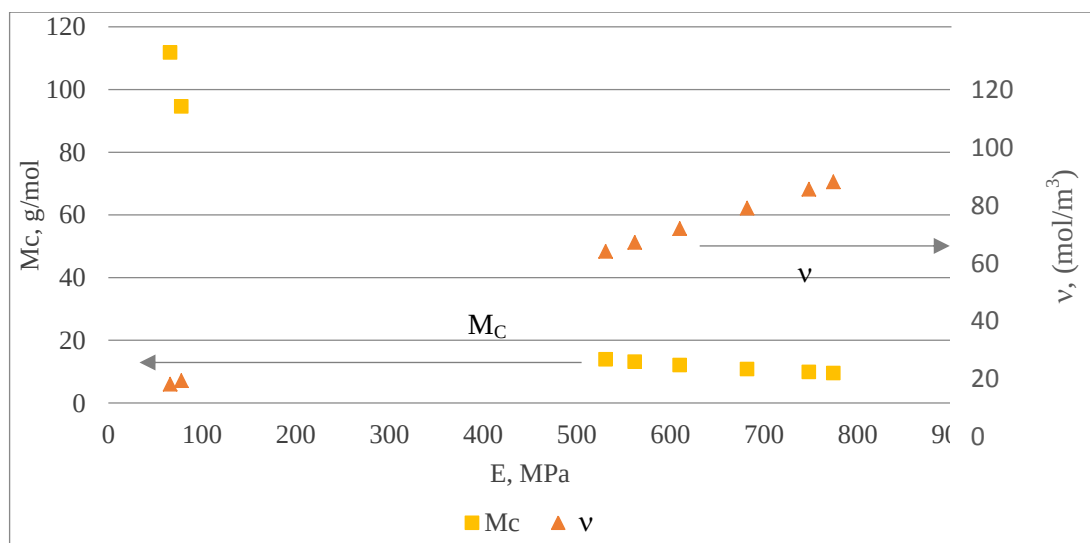
$$\nu = 2\rho / 3M_C \quad (3.3.3.)$$

Tā vērtība ir apgriezti proporcionāla M_C vērtībai tātad tieši proporcionāla E vērtībai.

Palielinoties polimēra šķērssaistīšanās pakāpei (pieaugot ν vērtībai un samazinoties M_C vērtībai) moduļa E vērtība pieaug.

3.3.19. att. redzama pētīto sistēmu (3.3.18. att.) elastības moduļa E vērtības un tām atbilstošās M_C un ν vērtības, kas aprēķinātas izmantojot vienādojumus (3.3.2.) un (3.3.3.)

Izskaitļotās M_C vērtības šķiet ir par kārtu mazākas, nekā iespējamās. Taču 3.3.19.att. sniedz zināmu priekšstatu par šķērssaistīšanās pakāpes maiņas raksturu mainoties šķērssaistīta polimēra elastības moduļim.



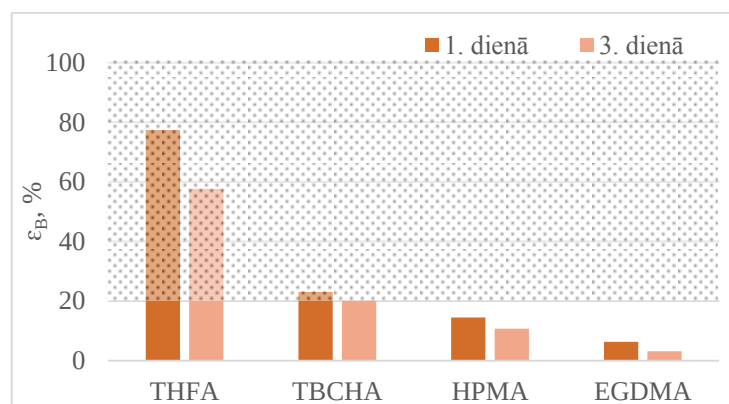
3.3.19. att. Elastības moduļa E , M_C un ν vērtības dažādiem KM

Kā redzams 3.3.19. attēlā lielākās daļas monomēru gadījumā tiek sasniegta ievērojama šķērssaistīšanās pakāpe.

Atsevišķi pētītie monomēri, pēc to saturošu kompozīciju elastības moduļa E vērtības, atbilstošās M_C un ν vērtības ir sarindojami tādā pašā virknē kā iepriekš T_{MAX} (skat. att. 3.3.16.), $K_{C=C}$ (skat. att. 3.3.15.) un G (skat. att. 3.3.17.)): THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA.

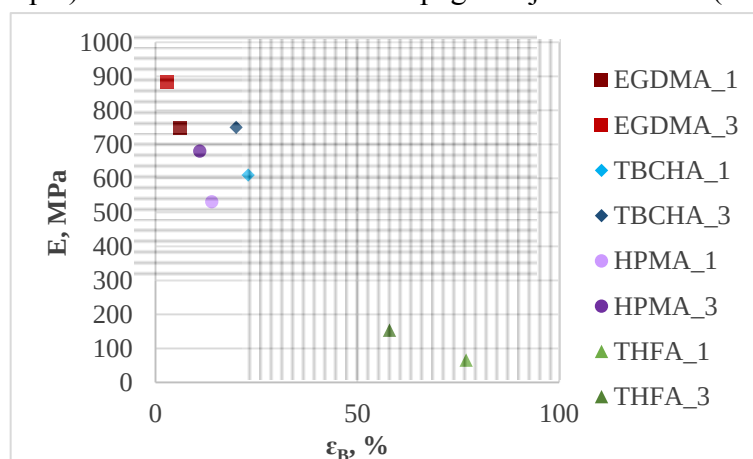
Efektīvākais no pētītajiem monomēriem pēc visiem noteiktajiem rādītājiem neapšaubāmi ir diakrilāts EGDMA.

Pētīto šķērssaistīto sistēmu trūkšanas pagarinājuma ε_B vērtības svārstās plašās robežās: 1 – 85% (3.3.20.att.).



3.3.20. att. Pārklājumu trūkšanas pagarinājuma vērtības atkarībā no sistēmas KM (35%) noteiktas 1.dienā un 3.dienā pēc polimerizācijas

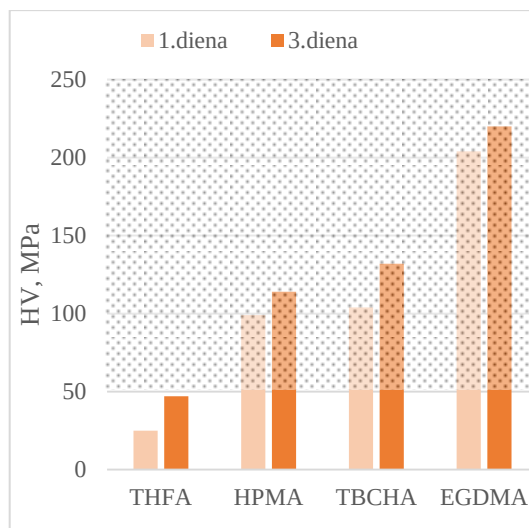
Vērojama tradicionāla E un ε_B vērtību korelācija: lielākām E vērtībām (lielākai šķērssaistīšanās pakāpei) atbilst mazākās trūkšanas pagarinājuma vērtības (3.3.21. att).



3.3.21. att. Elastības moduļa un deformācijas vērtības uzstādīto prasību apgabalā sistēmām ar 35% KM noteiktas 1. dienā un 3.dienā pēc polimerizācijas

Bāzes kompozīcijām ar dažādiem monomēriem tika noteiktas sacietējuša pārklājuma mikrociētības HV vērtības (skat. 2.3.10. nodaļu). Iegūtie dati apkopoti 3.3.22. attēlā.

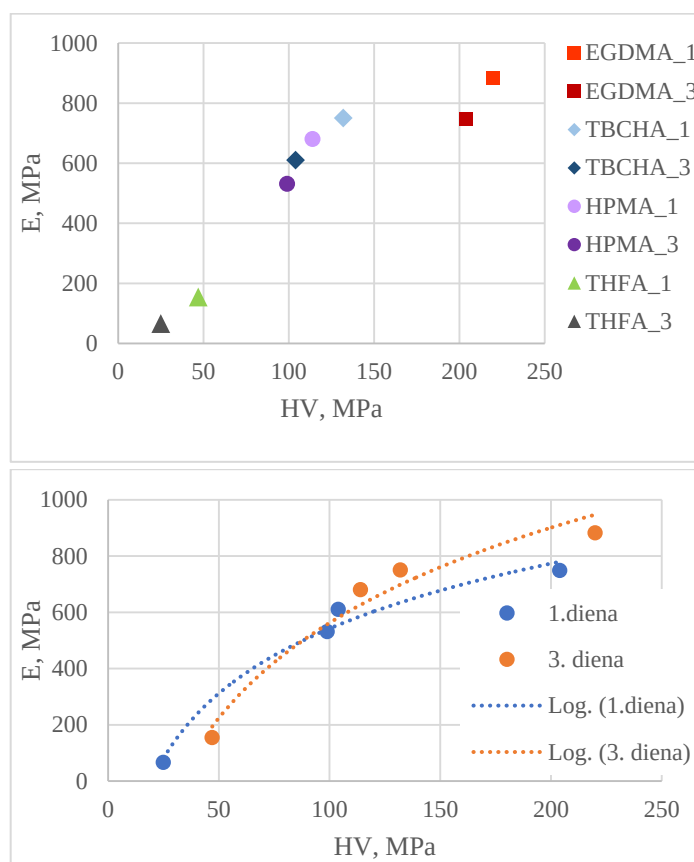
Vērtējot pēc HV vērtības kompozīcijas rindojas līdzīgā rindā kā elastības moduļa gadījumā: THFA < HPMa < TBCHA < EGDMA.



3.3.22. Pārklājuma virsmas cietības HV (MPa) vērtības 1. dienā un 3. dienā pēc polimerizācijas

HV un atbilstošās E vērtības savstarpēji labi korelē (3.3.23. att.).

Virsmas cietība HV raksturo materiāla pretestību deformācijai relatīvi plānā (200 μm) virsmas slānī.



3.3.23. Elastības moduļa E (MPa) un virsmas cietības HV (MPa) vērtības pārklājumiem 1 dienu un 3 dienas pēc polimerizācijas.

Ir zināms, ka polimēru virsmas cietības rādītāji korelē ar polimēra tecēšanas robežaprieguma σ_Y vērtību [122].

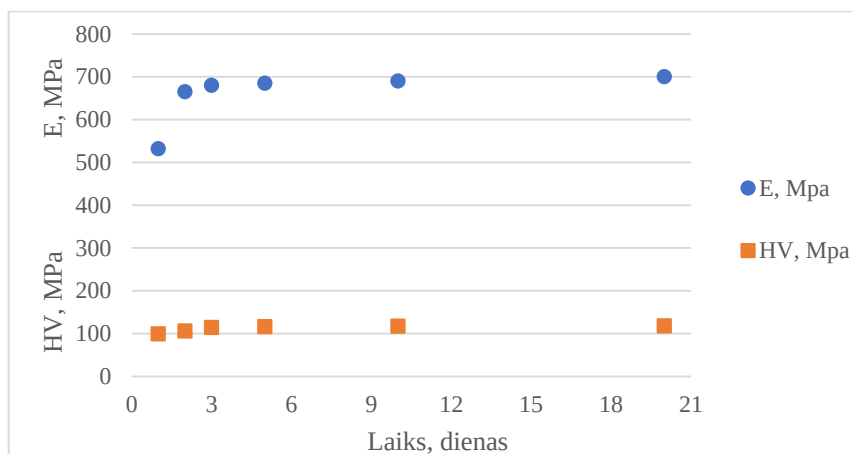
Mūsu gadījumā sastapāmies ar sevišķi lielu ($> 40 \%$) eksperimentālo datu izkliedi σ_Y un arī stiepes robežaprieguma σ_B gadījumā. Pētītām kompozīcijām (pie KM satura 35%) σ_B vērtības bija robežās $5 - 45 \text{ MPa}$, bet σ_Y robežās $2 - 41 \text{ MPa}$.

Lielās vērtību izkliedes dēļ korelācija $HV - \sigma_Y$ netika aplūkota.

Jāpievērš uzmanība faktam, ka visu pētīto kompozīciju gadījumā elastības moduļa E un virsmas cietības HV vērtības, kas mērītas pēc vienas dienas un trīs dienām pēc fotopolimerizācijas, būtiski atšķiras (3.3.23. att). E un HV vērtības aug.

E un HV vērtību pieauguma iemesls var būt tikai vēl neizreaģējušu vinilgrupu stāšanās kopolimerizācijas reakcijās un šķērssaistīšanās blīvuma palielināšanās laikā jau pēc UV aktivētas kopolimerizācijas. Līdzīga postkopolimerizācija ir novērota UV starojumā polimerizētiem uretāna akrilāta pārklājumiem [98, 123, 125, 176].

Veicot elastības moduļa E vērtības mērījumus kompozīcijai ar HPMA 35% , ilgākā laika periodā pēc UV aktivētas kopolimerizācijas (3.3.24. att), konstatējām, ka E vērtības pieaugums pēc trīs izturēšanas dienām ir neliels. Tas ļauj secināt ka trīs dienas ir pietiekams laiks pēcšķērssaistīšanās efekta novērtēšanai.



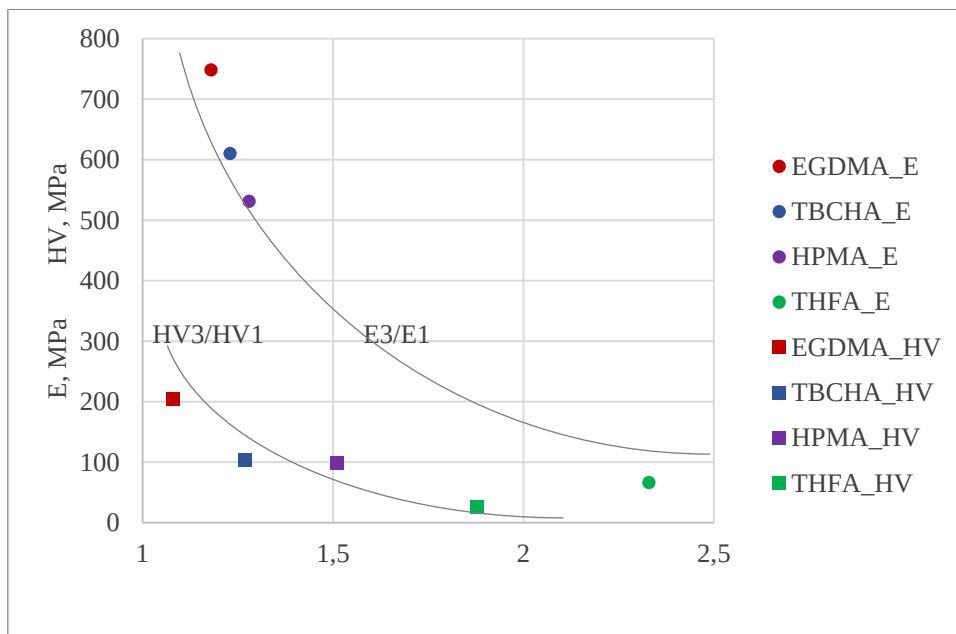
3.3.24. att. Elastības moduļa E un virsmas cietības HV izmaiņa laikā pārklājumiem ar $35\% \text{ HPMA}$

Aplūkojot 3.3.24. attēlu, var arī secināt, ka abi parametri E un HV pārklājumiem laika posmā, kas atbilst pārklājuma reālās ekspluatācijas laikam, ir stabili.

Bija interesanti salīdzināt E un HV vērtības pieaugumu sistēmām ar dažādiem KM.

3.3.25. attēlā redzama elastības moduļa vērtības E_1 (1 diena pēc foto polimerizācijas) un moduļa vērtības pieauguma E_3/E_1 savstarpēja korelācija (E_3 – moduļa vērtība pēc 3 dienām).

Redzams (3.3.25. att. E līkne), ka, jo lielāka E vērtība sasniegta pēc vienas dienas (lielāks sasniegtais šķērssaišu blīvums v , 3.3.19. att.), jo mazāka ir E pieauguma E_3/E_1 vērtība (mazāk pieaug šķērssaišu blīvums v).



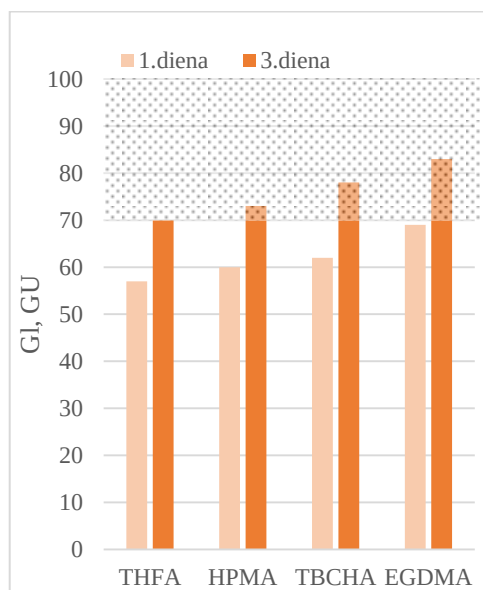
3.3.25. att. Elastības moduļa E un virsmas cietības (HV) vērtību izmaiņas attiecība 3.dienas rezultātam pret 1 dienas rezultātu pārklājumiem ar 35% HPMA

Līdzīgs raksturs ir arī virsmas cietības HV vērtību pieaugumam (3.3.25. att., HV līkne).

3.3.6 Monomēru ietekme uz pārklājumu virsmas spīdumu

Virsmas spīdums tika novērtēts, izmantojot “Rhopoint Instruments” Ltd. spīduma mērītāju Novo Gloss Lite.

Pārklājuma virsmas spīduma GI vērtības pētītajām kompozīcijām parādītas 3.3.26. att.



3.3.26. Pārklājuma virsmas spīduma GI (GU) vērtības 1 dienu un 3 dienas pēc polimerizācijas. KM saturs 35%

Kā redzams 3.3.26. attēlā, virsmas spīduma vērtības atrodas robežās no 57 līdz 83 GU. Šis rādītājs ir svarīgs virsējiem pārklājumiem. Minimālā prasība virsmas pārklājumiem ir 70 GU [1, 3, 5, 20].

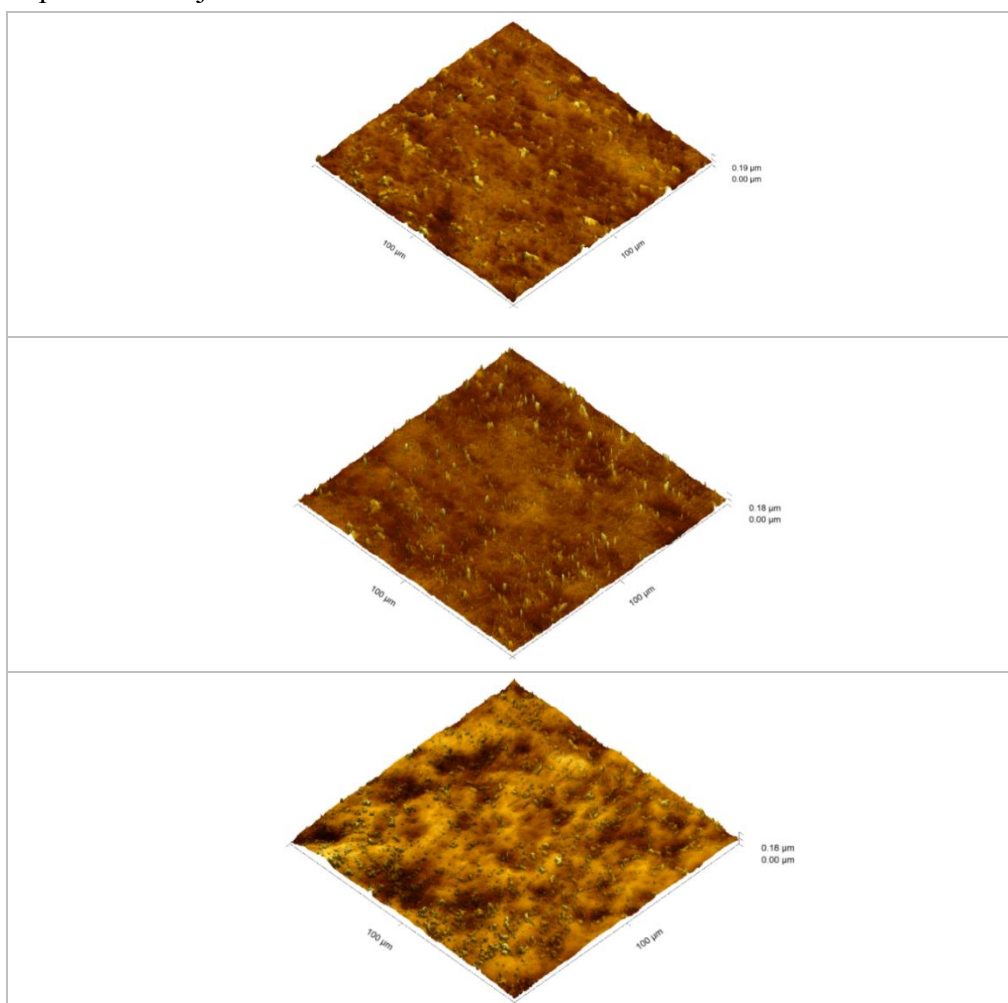
Kā redzams visus KM saturošie pārklājumi uzrāda virsmas spīduma vērtības, kas pārsniedz minimālās prasības.

Īpaši jāatzīmē, ka visu pētīto pārklājumu virsmas spīdums, respektīvi gaismas spoguļatstarošanas spēja, laikā pieaug par 17 – 21 % (salīdzinot vienu dienu un trīs dienas pēc fotopolimerizācijas).

Polimēra virsmas spīdums ir atkarīgs no vairākiem pārklājumu optiskās īpašības raksturojošiem parametriem [20]: gaismas laušanas koeficienta, gaismas absorbcijas, caurlaidības u.c.

Virsmas spīdums ir būtiski atkarīgs no virsmas raupjuma (reālās virsmas lieluma attiecības pret imagināro) [20, 68, 177]. Jo tas lielāks, jo lielāku krītošās gaismas daļu virsma izkliedē.

Konstatētais virsmas spīduma pieaugums laikā nevar būt saistīts ar virsmas raupjuma izmaiņām. Par to liecina atomspēku mikroskopijas bildes, kas veiktas 1. dienā, 3.dienā un 10 dienā pēc polimerizācijas.



3.3.27. Pārklājuma atomspēku mikroskopijas attēli 1.dienā, 3.dienā un 10 dienā pēc polimerizācijas

Virsmas reljefa svārstību amplitūda praktiski nemainās un ir $\approx 30 \mu\text{m}$.

Iespējams, ka virsmas spīduma palielināšanos laikā nosaka pārklājuma optisko īpašību maiņa, palielinoties šķērssaistīšanās blīvumam.

3.3.7 KM ietekme uz nepolimerizētas kompozīcijas slapēšanas spēju.

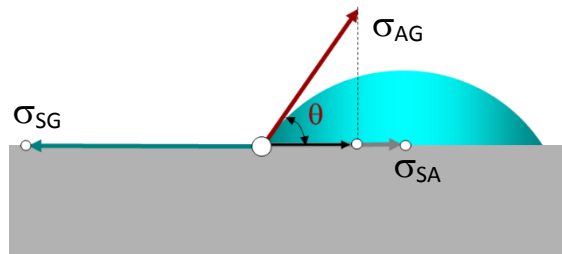
Adhēzijas saišu stiprība (kuru mūsu gadījumā raksturo A_S vērtība), ir atkarīga no abu adhēzijas savienojumā ietilpstošo komponentu: adhezīva A (kompozīcija) – substrāta S (naga virsma) virsmas enerģijas (virsmas spraiguma) lielumiem [196].

Lai veidotos pietiekami lieli adhēzijas spēki ir nepieciešams, lai šķidrās adhezīvs labi slapētu substrāta virsmu [196, 197].

Šķidruma spēju slapēt kāda substrāta virsmu raksturo līdzsvara slapēšanas leņķis θ [197, 40] (skat. att. 3.3.28.).

Jo mazāka θ vērtība, jo labāk adhezīvs slapē substrātu un jo lielāka adhēzijas saistība ir sagaidāma.

Līdzsvara stāvoklī visu trīs starpfāzu virsmas spraiguma vektori uz robežvirsmām: adhezīvs-gaiss σ_{AG} , substrāts-gaiss σ_{SG} un substrāts-adhezīvs σ_{SA} savstarpēji līdzsvarojas (3.3.28. att.).



3.3.28.att. Virsmas spraiguma vektoru diagramma slapējošam pilienam līdzsvara stāvoklī

Saskaņā ar vispārzināmo Junga (*Young*) vienādojumu [195, 196], šos vektorus savstarpēji saista līdzsvara slapēšanas leņķis θ (3.3.4):

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SA} + \sigma_{AG} \cos\theta \quad (3.3.4)$$

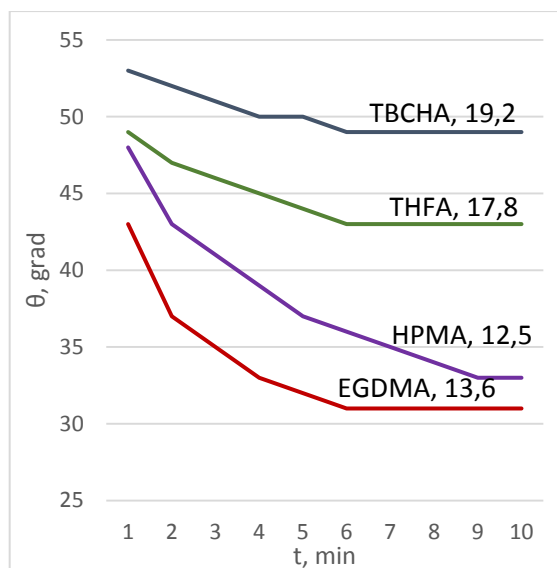
Šķita interesanti novērtēt pētāmo kompozīciju (adhezīvu) spēju slapēt naga (substrāta) virsmu un tās saistību ar adhēzijas savienojuma stiprību.

Šim nolūkam izvēlējamies četras kompozīcijas (skat. tab. 3.3.6.), kas saturēja 35% atšķirīgus komonomērus: EGDMA, THFA, TBCHA un HPMa. Pārējā sistēma saturēja BDA maisījumu (*Exothane 26*, *Exothane 10*, *Exothane 8*, atbilstoši 2:1:1) un fotoiniciatoru TMBFF - 0,8 %.

Šīm kompozīcijām tika noteiktas virsmas spraiguma σ_{AG} (skat. nod. 2.3.2.) un slapēšanas leņķa θ vērtības (skat. nod. 2.3.3.) uz dabīgā naga modeļvirsmas (liellopa naga).

Kā redzams 3.3.29. attēlā, slapēšanas leņķis mērīšanas gaitā samazinās. Leņķa maiņas temps ir jo lielāks, jo mazāka kompozīcijas viskozitāte. Līdzsvara vērtība θ tiek sasniegta 5 - 8 min laikā (3.3.29. att.).

Tas ir būtisks fakts, jo klājot pārklājumus praksē, slapēšana būs sasniegusi stāvokli, kas tuvs līdzsvaram, pirms notikusi sacietēšana UV polimerizācijā.



3.3.29. att. Slapēšanas leņķa maiņa laikā pētāmām sistēmām (tab. 3.3.6.); skaitļi pie komonomēru apzīmējumiem – viskozitāte, η , Pa·s

Pētīto kompozīciju slapēšanas īpašības un adhēzijas saistību raksturojošo parametru vērtības apkopotas 3.3.6. tabulā.

3.3.6. tabula

Kompozīciju slapēšanas īpašības un adhēzijas saistību raksturojošo parametru vērtības

Kompozīcijas Nr.	Sekundārais KM	Viskozitāte η , Pa·s	Virsmas spraigums σ_{AG} mJ/m ²	Slapēšanas līdzsvara leņķa θ vērtība, °	cos θ	A_S , MPa (no 3.3.31.att)
K24	EGDMA	3,8	36	31	0,88	3,3
K10	HPMA	4,0	38	33	0,87	2,9
K31	THFA	5,1	41	43	0,78	2,5
K17	TBCHA	6,0	43	49	0,72	2,3

Kā redzams 3.3.6. tabulā, samazinoties adhēzīva virsmas spraigumam (σ_{AG}) θ vērtība samazinās. Pieaug adhēzīva slapēšanas spēja.

Tas ir saskaņā ar vienādojumu 3.3.8.

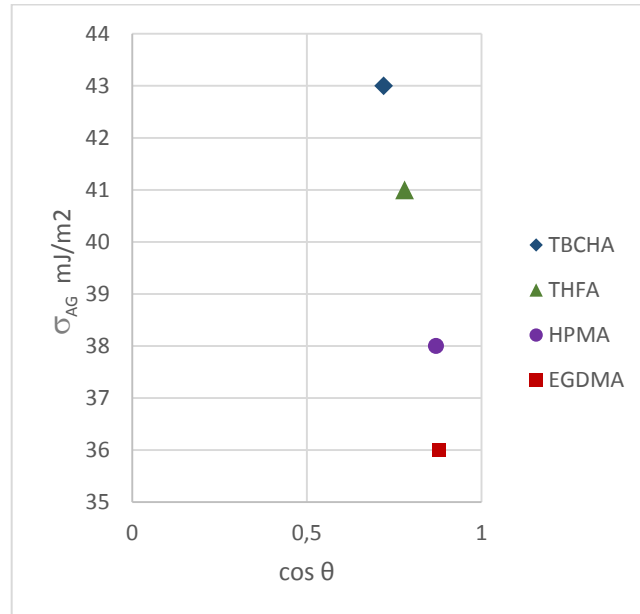
Izsakot vienādojumā (3.3.4) $\cos\theta$:

$$\cos\theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SA}) / \sigma_{AG}$$

3.3.5

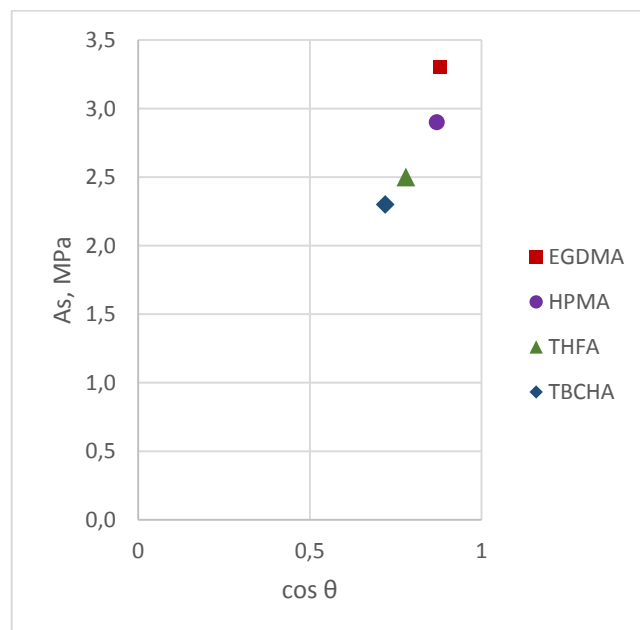
Mūsu gadījumā substrāta (liellopa naga) $\sigma_{SG} = \text{const} \approx 40 \text{ mJ/m}^2$ [40].

σ_{AG} un $\cos\theta$ savstarpējā sakarība dota 3.3.30. attēlā.



3.3.30. att. Virsmas spraiguma un slapēšanas leņķa vērtības $\sigma_{AG}(\cos\theta)$ kompozīcijām ar dažādiem KM

Kā jau bija sagaidāms, pieaugot adhezīva slapēšanas spējai (samazinoties θ vērtībai) krasi palielinās sasniegtā adhēzija savienojuma stiprība (pieaug A_s vērtība), 3.3.31. att.



3.3.31. att. Adhēzijas stiprības un slapēšanas leņķa vērtības $A_s(\cos\theta)$ kompozīcijām ar dažādiem KM

Rezumējot jāsecina, ka visas četras pētītās kompozīcijas pietiekami labi slapē naga virsmu. ($\theta < 50^\circ$) [197] un spēj nodrošināt pietiekami augstas adhēzīvās saistības vērtības.

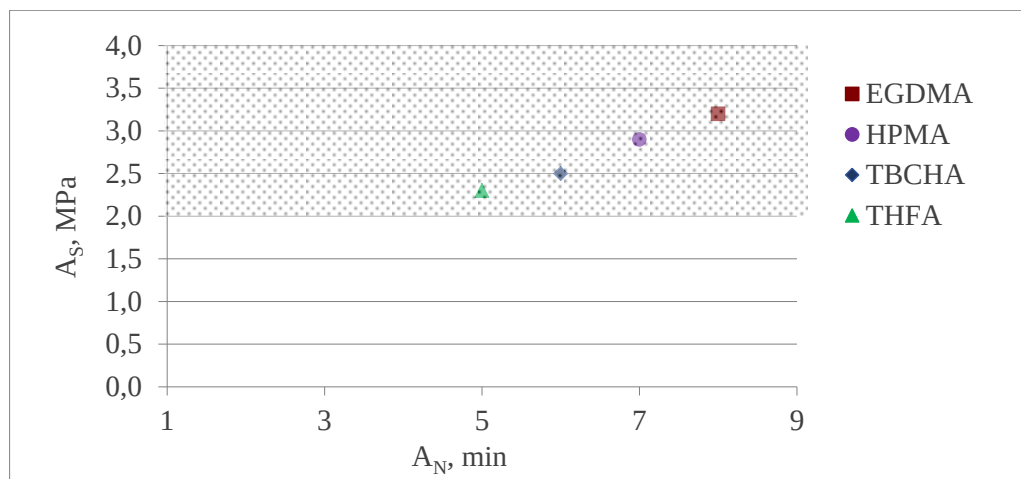
3.3.8 KM ietekme uz pārklājumu adhēzijas saistību un saistības noturību

Pārklājuma adhēzijas saistība (A_S) un adhēzijas saistības noturība (A_N) ir būtiski pārklājumu kvalitātes rādītāji.

Nagu pārklājumu tehnoloģijā šie parametri ir izteikti kontraversi. Pārklājuma adhēzijas saistībai jābūt pietiekami lielai un jāsaglabājas ekspluatācijas laikā (2 – 4 nedēļas). Tai pašā laikā pārklājumam jābūt pēc iespējas ātri noņemamam, iedarbojoties ar šķīdinātāju.

Visu četru pētīto KM saturošo (35 %) kompozīciju (K12, K19, K25, K33) pārklājumiem trīs dienas pēc UV polimerizācijas tika noteikta adhēzijas saistība atraujot to no substrāta (metodes apraksts dots 2.3.14. paragrāfā) un adhēzijas saistības noturība (metodes apraksts dots 2.3.15. paragrāfā).

Iegūtie rezultāti ir redzami 3.3.32. attēlā.



3.3.32. att. Adhēzijas saistība (A_S) un adhēzijas saistības noturība (A_N) sistēmām ar atšķirīgiem KM (35%) (K12, K19, K25, K33)

Abu parametru vērtības visām sistēmām atbilst noteiktajām prasībām. Ir arī skaidrs, ka nepieciešams iespēju robežās samazināt saistības noturību, lai samazinātu dabīgā naga saskares laiku ar šķīdinātāju.

Kā redzams, novērojama loģiska abu parametru kopsakarība: lielākām adhēzijas saistības vērtībām atbilst lielāks adhēzijas saistības zaudēšanas laiks.

Nemot vērā lielu šķērssaistīšanas pakāpi, kas sasniedzama visu kompozīciju gadījumā (skat 3.3.17.att.) ir pamats uzskatīt, ka pārklājuma slāņa uzbriešanai šķīdinātājā un caurlaidībai nevar būt izšķiroša loma. Visdrīzāk pārklājums lokāli zaudē adhēzijas saistību ar virsmu šķīdinātājam piekļūstot saskares virsmai pa neviendabīgām pārklājuma struktūrā.

3.3.9 Kopsavilkums

Veiktie pētījumi liecina ka visi pētītie KM: THFA, HPMA, TBCHA un EGDMA kompozīcijās ar BDA uretāndiakrilātiem: *Exothane* 8, *Exothane* 10, *Exothane* 26 ir izmantojami nagu pārklājumu bāzes formulācijas veidošanai.

Tie nodrošina:

- iespēju iegūt kompozīcijas ar vēlamo viskozitāti ($< 5 \text{ Pa.s}$);
- kompozīciju ātru UV aktivētas koplomerizācijas gaitu ($< 60 \text{ s}$), nepārsniedzot polimerizācijas siltuma efekta izraisīto maksimālo pieļaujamo temperatūru ($< 70^\circ\text{C}$);
- pietiekamas sacietējušā pārklājuma stiprības-deformācijas rādītāju vērtības;
- pietiekamu pārklājuma adhēzijas saistību ar pārklājamo materiālu ($2,0 \text{ MPa}$);
- vēlamo adhēzijas saistības noturību pārklājumu noņemot (10 min).

3.4 PIEDEVAS UN TO IETEKME UZ KOMPOZĪCIJU ĪPAŠĪBĀM

Veidojot UV aktivētas kopolimerizācijas sistēmas kosmētiskiem pārklājumiem tiek izmantotas piedevas dažādu mērķu sasniegšanai [3 - 10].

Atsevišķas piedevas, kas šķīst komonomēru kompozīcijā, nepiedaloties kopolimerizācijas procesā, spēj lokāli smazināt šķērssaišu blīvumu pārklājumam cietējot tilpumā un adhēzijas saišu blīvumu uz robežvirsmas. Tas var sekmēt noteiktu minēto sruktūru dezintegrēšanos iedarbojoties ar šķīdinātājiem un atvieglot nokalpojuša pārklājuma noņemšanu [3, 4, 6, 31, 33].

Piedevas spēj arī palielināt pigmentētu kompozīciju stabilitāti (samazināt pigmentu sedimentācijas tendenci) laikā [178 - 182].

Visbeidzot piedevu klātbūtne var ietekmēt nepolimerizētas kompozīcijas reoloģiskās īpašības [30, 32, 34].

Pētījumiem izvēlējamies piedevas, kas šķīst nepolimerizētā kompozīcijā un arī acetonā (acetons ir tradicionāli lietotais šķīdinātājs nokalpojušu pārklājumu noņemšanai).

Tika izvēlētas:

1. nitroceluloze (NC) [3, 4, 6 – 10];
2. celulozes acetāta butirāts (CAB) [3, 4, 6 – 10, 31, 33];
3. saharozes benzoāts (SB) [6 – 10, 20].

Tika testēti arī vairāki dispersi pirogēnas SiO₂ veidi ar atšķirīgu hidrofilītāti:

1. HDK H15, Wacker, hidrofobs, īpatnējā virsma (BET) 130 -170 m²/g;
2. HDK N20, Wacker, hidrofilis, īpatnējā virsma (BET) 200 m²/g;
3. HDK H20, Wacker, hidrofobs, īpatnējā virsma (BET) 200 m²/g; [104, 105].

Sākotnējā sastāvā izmantotā silika Wacker HDK H15 ir izvēlēta balstoties uz ražotāja ieteikumiem [7-10, 30, 32, 34, 58].

Eksperimentos izmantotais sastāvs ir atvasinājums kompozīcijām K12 un K26. Sistēmas pamatsastāvs ir sekojošs: BDA: *Exothane* 26 – 31 %, *Exothane* 8 – 17 %, *Exothane* 10 – 17 %; fotoiniciators – 0,8 %, KM: EGDMA = 10 %, pārējais sastāvs, kurā ietilpst HPMa un piedevas dots 3.4.1. tabulā.

3.4.1. tabula

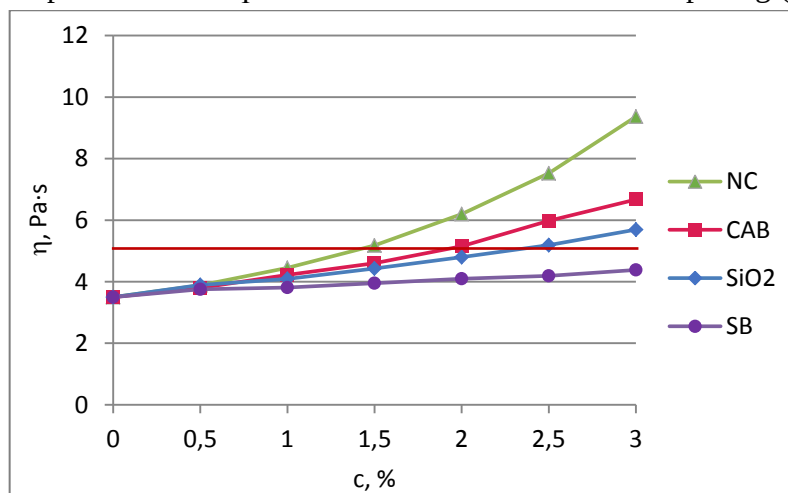
Pētīto kompozīciju sastāvs, masas %

Komp. Nr.	HPMA	NC	CAB	SB	Silika
K37	24,2				
K38	23,7	0,5			
K39	23,2	1			
K40	22,7	1,5			
K41	32,2	2			
K42	21,7	2,5			

K43	21,2	3			
K44	23,7		0,5		
K45	23,2		1		
K46	22,7		1,5		
K47	22,2		2		
K48	21,7		2,5		
K49	21,2		3		
K50	23,7			0,5	
K51	23,2			1	
K52	22,7			1,5	
K53	22,2			2	
K54	21,7			2,5	
K55	21,2			3	
K56	23,7				0,5
K57	23,2				1
K58	22,7				1,5
K59	22,2				2
K60	21,7				2,5
K61	21,2				3

3.4.1. Optimāla piedevu satura noteikšana

Piedevu saturam palielinoties nepolimerizētas sistēmas viskozitāte pieaug (3.4.1. att).

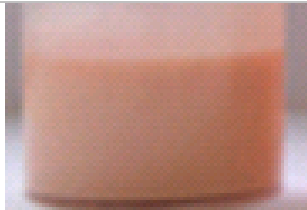


3.4.1.att. Nepolimerizētu sistēmu viskozitātes atkarība no piedevu koncentrācijas

Visizteiktāk viskozitāti palielina celulozes izcelsmes polimēri NC un CAB. 3% NC koncentrācija sākotnējo bāzes viskozitāti palielina gandrīz trīskārt.

Tika vizuāli novērtēta kompozīciju stabilitāte pigmentētām sistēmām, kas satur 0,01 % sarkano pigmentu Red #170 (CI 12475 no *Kromachem*) un 2% balto pigmentu (TiO₂ (CI 77891 no *Durlin*) testa sākumā (att. 3.4.2.A) un stabilitātes testa beigās pēc 12 ned 50 °C

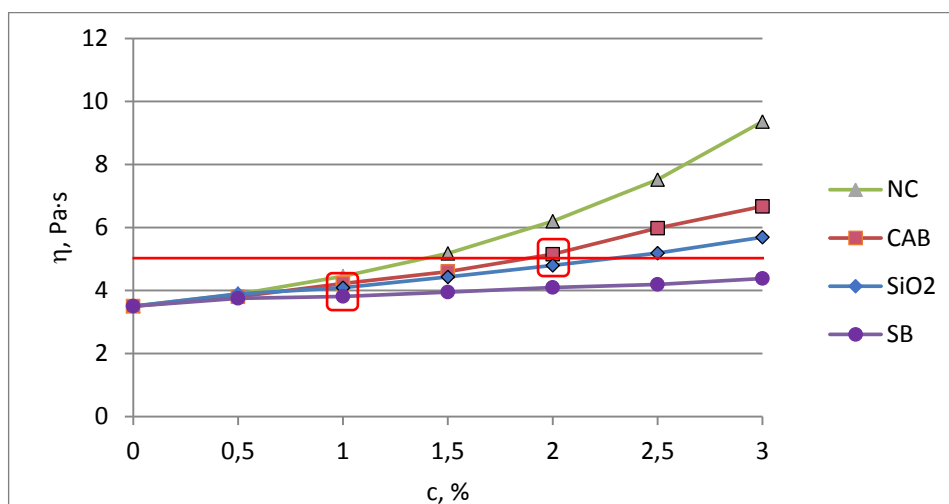
(3.4.2.B att. un 3.4.2.C att.). Sastāvam pievienots pigments, samazinot HPMA sastāvu kompozīcijā.

		
A. Pigmentēta kompozīcija tūlīt pēc pagatavošanas	B. Pigmentēta kompozīcija, kas nesatur piedevas vai satur SB pēc 12 nedēļām 50 °C	C. Pigmentēta kompozīcija, kas satur NC, CAB vai SiO ₂ (HDK H15) pēc 12 nedēļām 50 °C

3.4.2. att. Pigmentētas sistēmas attēls

Pēc stabilitātes testu rezultātiem var spriest, ka trīs piedevas spēj nodrošināt testētās sistēmas pigmenta stabilitāti laikā. Tās ir SiO₂ – 1%, CAB – 2%, NC 2%. Pēc 4 ned 40 °C pigmenti sedimentējas tīra uretāna akrilāta bāzē un kompozīcijās ar SB. SB ir testēts arī lielākā procentuālā koncentrācijā (3%, 4% un 5%) un neviena no sistēmām nespēj novērst pigmentu sedimentāciju laikā.

Pigmentētu sistēmu viskozitāte un suspensiju stabilitātes testu rezultāti atspoguļoti 3.4.3. att.



3.4.3.att. Nopolimerizētu sistēmu viskozitātes atkarība no piedevu koncentrācijas. Koncentrācijas, kur punktiem ir melns rāmis norāda, ka pigmentētas sistēmas ir stabilas laikā. Ar sarkano rāmi atzīmētas optimālās piedevu koncentrācijas

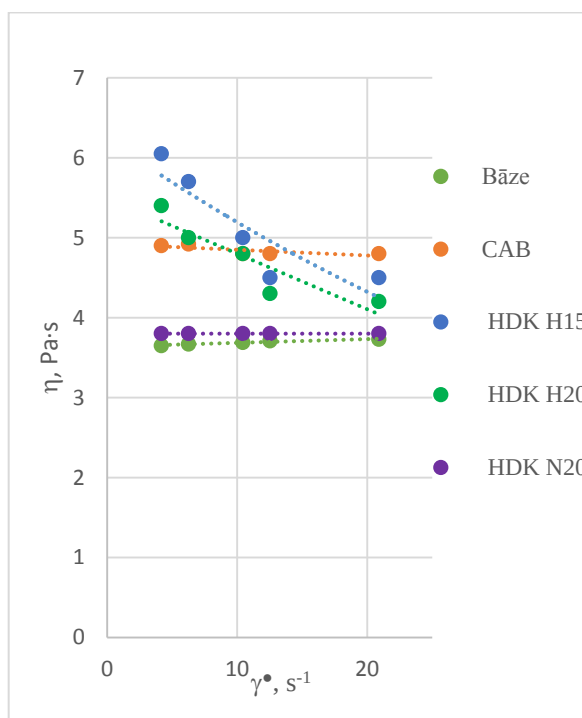
Nepieciešams vērību veltīt būtiskam apstāklim: nopolimerizētu kompozīciju uz naga virsmas manikīra meistars uzklāj ar otiņas palīdzību.

Virzot otiņu ar ātrumu $\approx 10 \text{ mm/s}$ (10^{-2} m/s), kompozīcijas slānī starp pamatni un otas plakni $10 - 100 \mu\text{m}$ ($10^{-5} - 10^{-4} \text{ m}$) bīdes ātrums slānī var būtiski pārsniegt 10^2 s^{-1} .

Tāpēc bija interesanti noskaidrot piedevas saturošu kompozīciju viskozitātes atkarību no bīdes ātruma (3.4.4. att.).

Kā redzams, bīdes ātruma $\dot{\gamma}$ diapazonā $3 - 20 \text{ s}^{-1}$ gan bāzes sastāva, gan piedevas (CAB un $\text{SiO}_2 \text{ N20}$) saturošu kompozīciju viskozitāte μ nav atkarīga no bīdes ātruma. Šīs kompozīcijas no reoloģijas viedokļa ir Ņūtona šķidrumi.

Savukārt disperso $\text{SiO}_2 \text{ H15}$ un H20 saturošas sistēmas ir pseidoplastiskas: to viskozitāte būtiski samazinās (pat pētītajā šaurajā $\dot{\gamma}$ diapazonā).



3.4.4.att. Piedevas saturoša kompozīciju viskozitātes η atkarība no bīdes ātruma $\dot{\gamma}$

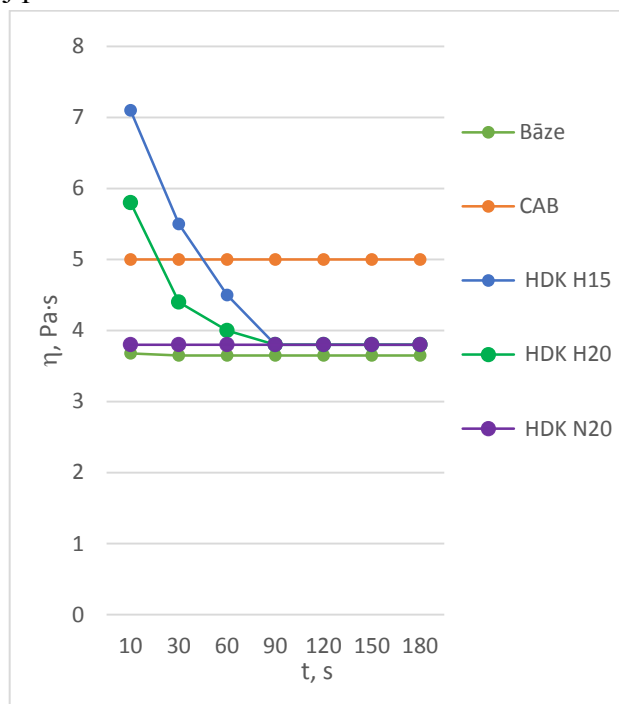
No kompozīcijas uzklāšanas viedokļa šo apstākli var uzskatīt par pozitīvu. Kompozīcijas viskozitāte tās uzklāšanas (otas vilciena) laikā (pie $> 10^2 \text{ s}^{-1}$) būs ievērojami mazāka, nekā miera stāvoklī.

Likās svarīgi noskaidrot piedevas saturošo kompozīciju viskozitātes atkarību no bīdes ilguma (3.4.5.att.). Kā redzams 3.4.5. attēlā, $\text{SiO}_2 \text{ H15}$ un H20 saturošām sistēmām ir vērojama izteikta viskozitātes samazināšanās bīdes procesa laikā pirmajās 60 – 90 s.

Tas liecina par dispersā SiO_2 daļiņu veidotās struktūras kompozīcijā sagrūšanu bīdes procesā. Mūsu viskozitātes mērījumi liecina, ka šī struktūra pilnībā atjaunojas 20 – 30 s laikā.

Šāda tiksotropiska efekta esamība ir būtiska kompozīcijas uzklāšanas procesā. Bīdes laikā viskozitātes vērtība samazinās un atvieglo kompozīcijas slāņa uzklāšanu. Savukārt viskozitātes palielināšanās pēc uzklāšanas nodrošina to, ka slānis pārlietu neizplūst.

Mūsu pieredze liecina, ka, neraugoties uz to, ka slāņa uzklāšanas laika intervāls (dažas sekundes) ir ievērojami mazāks par laika sprīdi, kurā vērojama tiksotropija, pieredzējis manikīra maistars to spēj pozitīvi novērtēt.



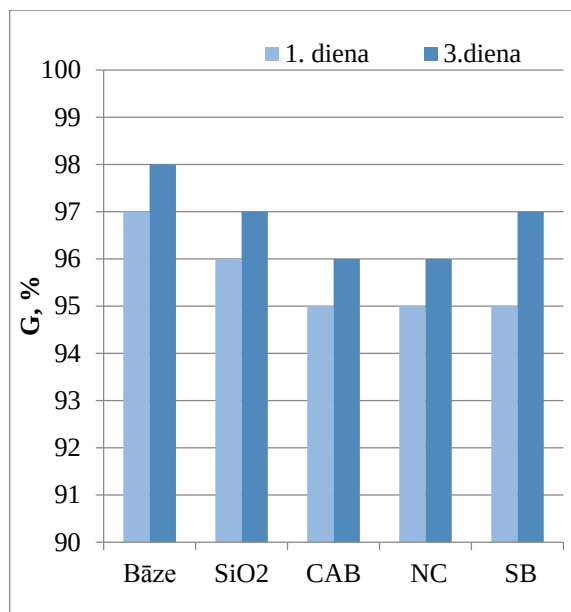
3.4.5.att. Piedevu saturoša kompozīciju viskozitātes η atkarība no bīdes ilguma t^* (izmantotais bīdes ātrums $\dot{\gamma} = 20.90 \text{ s}^{-1}$)

Sākotnēji pirmā testos izmantotā un ražotāju ieteiktā pirogēnais SiO_2 Wacker *HDK H15* uzrādīja visizteiktāko tiksotropijas efektu, salīdzinot ar pārējām testētajām piedevām, tāpēc turpmākajiem pētījumiem izmantota tikai šī tipa silika.

Turpmākajos pētījumos noteikta piedevu (CAB, NC, SB, SiO_2) ietekme uz polimerizēta pārklājuma īpašībām.

3.4.2. Piedevu ietekme uz pārklājumu gēlfrakcijas saturu

Kā redzams 3.4.6. attēlā, pētīto piedevu klātbūtnē sasniegtais gēlfrakcijas saturs G nedaudz samazinās.



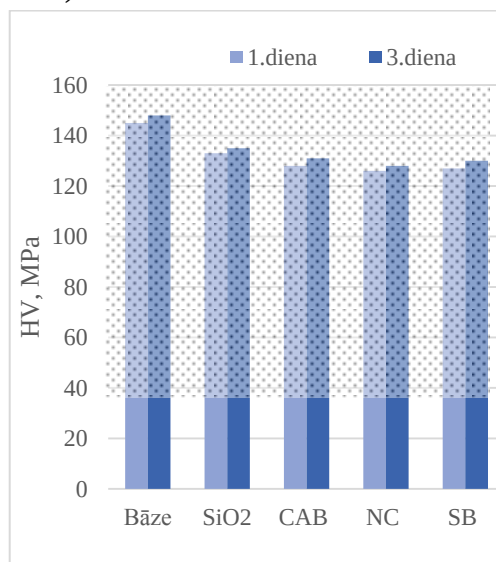
3.4.6.att. Gēlfrakcijas saturs piedevas saturošām polimerizētām sistēmām (1 un 3 dienas pēc polimerizācijas)

Sasniegtās G vērtības kārtojas rindā: sistēma bez piedevām < SiO₂ < SB < CAB < NC.

GF vērtība pieaug pēc 3 dienām no polimerizācijas veikšanas. Pieauguma vērtība mainās līdzīgā rindā.

3.4.3. Piedevu ietekme uz pārklājumu virsmas cietību

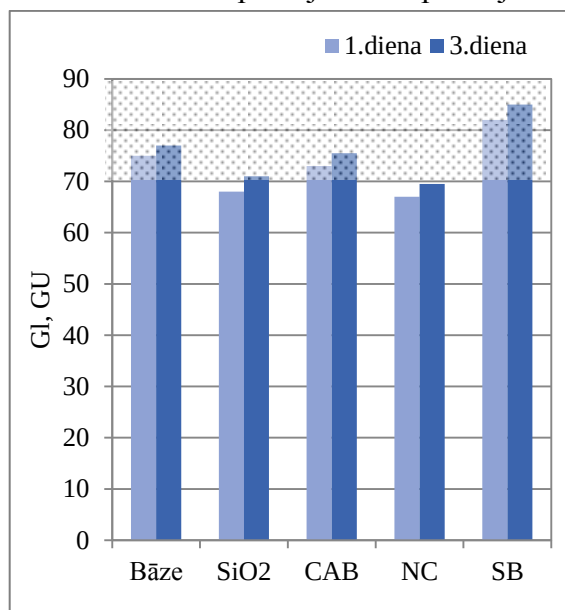
Visu četru pētīto piedevu klātbūtne izraisa sacietējuša pārklājuma mikrociētības HV vērtību samazināšanos (3.4.7. att.).



3.4.7.att. Virsmas cietība piedevas saturošām sistēmām (1 un 3 - dienas pēc polimerizācijas)

3.4.4. Piedevu ietekme uz pārklājuma virsmas spīdumu

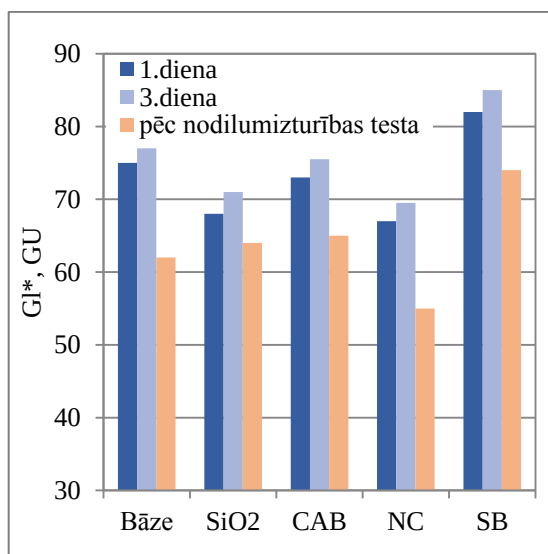
Pārklājuma virsmas spīduma GI vērtības pētītajām kompozīcijām redzamas 3.4.8. attēlā.



3.4.8.att. Virsmas spīdums piedevas saturošām sistēmām (1 un 3 - dienas pēc polimerizācijas)

Saharozes benzoāts darbojas kā piedeva, kas palielina pārklājuma virsmas spīdumu. Vismazākā ietekme uz spīduma izmaiņām ir CAB saturošam pārklājumam, taču SiO₂ un NC pievienošana pārklājuma spīduma vērtības samazina.

Pārklājumiem uz dabīgajiem nagiem svarīga ir spīduma noturība laikā, tāpēc tika noteikts pārklājumu virsmas spīdums pēc virsmas skrāpēšanas testa (metodes apraksts dots 2.3.13. paragrāfā), 3.4.9. attēls.



3.4.9.att. Virsmas spīdums pārklājumiem atkarībā no piedevām un pārklājuma polimerizācijas laika

Visu pārklājumu virsmas spīdums samazinās 10 – 20 % robežās. Vislielākais spīduma samazinājums ir sistēmai ar NC, vismazākais pārklājumiem ar siliku un SB.

3.4.5. Piedevu ietekme uz pārklājuma stiprības-deformācijas īpašībām

Piedevu saturošu pārklājumu stiprības-deformācijas īpašības tika pētītas stiepes režīmā.

Elastības moduļa E , tecēšanas sprieguma σ_Y un tam atbilstošās deformācijas ϵ_Y , sagraušanas sprieguma σ_B un tam atbilstošā deformācija ϵ_B . vērtības apkopoti 3.4.2. tabulā.

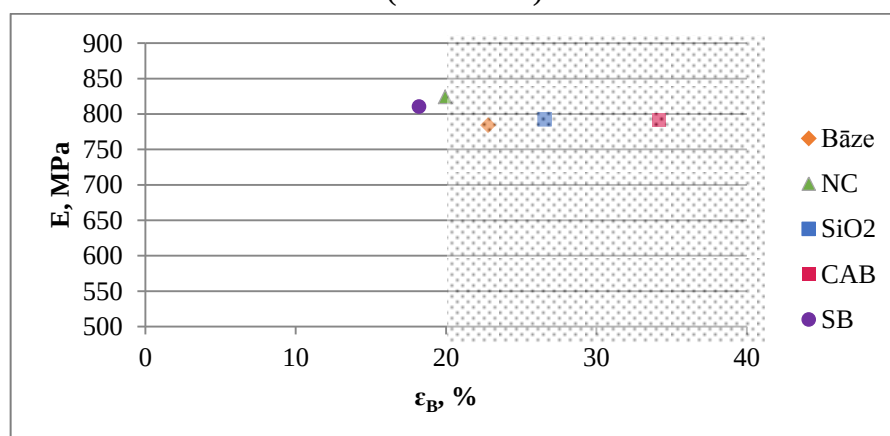
3.4.2. tabula

Piedevas saturošu pārklājumu stiprības-deformācijas īpašības

Komp. Nr.	Piedeva	Piedevas saturs, %	Elastības modulis, E	Tecēšanas spriegums, σ_Y	Deformācija pie tecēšanas sprieguma, σ_Y	Stiprības robež spriegums, σ_B	Trūkšanas pagarinājums, ϵ_B
			MPa	MPa	%	MPa	%
K37	Bāze	0	784	25	14	24	23
K57	SiO ₂	1	792	25	13	24	27
K47	CAB	2	791	26	13	27	34
K41	NC	2	824	30	14	26	20
K53	SB	2	810	27	14	25	18

Visiem pētītajiem kompozītiem konkrētajos testēšanas apstākļos bija raksturīgas sprieguma- deformācijas līknes ar izteiktu tecēšanas maksimumu. Vienlaicīgi jāatzīmē, ka tika novērota salīdzinoši liela izkliede starp paralēlo paraugu „stiprības-deformācijas” sakarībām (7 - 12%).

Pētītās piedevas maz ietekmē E vērtību (3.4.10. att.).

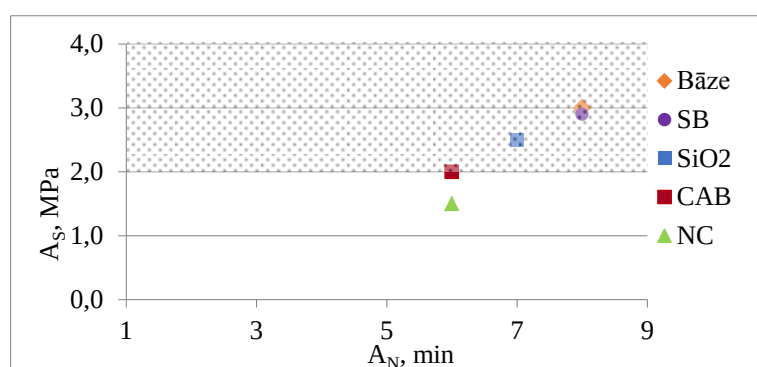


3.4.10.att. Elastības moduļa un trūkšanas pagarinājuma vērtības pārklājumiem ar dažādām piedevām

3.4.6. Piedevu ietekme uz adhēzijas saistību un adhēzijas saistības noturību

Pārklājumiem noteikta to saistīšanās noturība ar substrātu. Pārklājumiem kosmētikā uz dabīgajiem nagiem svarīga ir adhēzijas saistība, kas ietekmē pārklājuma ekspluatācijas laiku uz dabīgajiem nagiem un adhēzijas saistīšanās noturība A_S , kuru raksturo adhēzijas zaudēšanas laiks šķīdinātājā A_N .

Visu pētīto piedevu saturošo kompozīciju pārklājumiem trīs dienas pēc UV polimerizācijas tika noteikta adhēzijas saistība A_S atraujot (skat. 2.3.14. paragrāfu) un adhēzijas saistības noturības laiks t_A (skat. 2.3.15. paragrāfu) (attēls 3.4.11.).



3.4.11.att. Adhēzijas saistības un adhēzijas saistīšanās noturības (zaudēšanas laika) vērtības pārklājumiem ar dažādām piedevām

Saharozes benzoāta pievienošana neietekmē pārklājuma A_S un t_A . Visas pārējās piedevas samazina adhēzijas saistību un adhēzijas saistības noturību. Pētītajai kompozītsistēmai nepieciešamo A_S (> 2 MPa) spēj nodrošināt CAB, SiO₂ un SB pievienošana. NC pārāk samazina adhēzijas saistību ar substrātu un neiekļaujas pārklājumam noteiktajās prasībās.

Izvērtējot piedevu ietekmi uz pārklājuma adhēzijas saistības noturību secinām, ka tās atvieglo pārklājuma adhēzijas zaudēšanu šķīdinātāja ietekmē. Īpaši rekomendējama piedeva šādiem noņemamiem pārklājumiem ir CAB.

3.4.7. Piedevu ietekme uz pārklājuma īpašībām. Kopsavilkums.

Praktiskajā daļā izpētīta piedevu ietekme uz uretāna akrilāta pārklājumu īpašībām. Eksperimentu rezultātā novērtēta četru dažādu piedevu: silikas, CAB, NC un SB ietekme uz poliuretāna akrilāta sistēmu un tās īpašībām. Noteikta piedevu ietekme uz neizreagējoša gēla īpašībām un uz polimerizēta pārklājuma īpašībām.

Pētījumu gaitā iegūtie svarīgākie īpašību raksturlielumi ir apkopoti 3.4.3. tabulā.

3.4.3. tabula

Piedevu ietekme uz pārklājuma īpašībām

Kompozīcijas nr.	Piedeva	Piedevu saturs	Pigmentētas suspensijas stabilitāte	η	E	ε _B	G	HV	GI	GI*	A _N	A _S
		m. %		Pas	MPa	%	%	MPa	GU	GU	min	MPa
Prasības			ir	1-5	200- 2000	20- 160	>90	>50	>70	>60	<10	>2
K37	Bāze	0	nav	3,5	784	23	98	148	77	62	8	3
K57	SiO ₂	1	ir	4,1	792	27	97	135	71	64	7	2,5
K47	CAB	2	ir	5,0	791	34	96	131	75	65	6	2
K41	NC	2	ir	6,2	824	20	96	128	69	55	6	1,5
K53	SB	2	nav	4,1	810	18	97	130	85	74	8	2,9

Pigmentētas suspensijas stabilitāti spēj nodrošināt 2% CAB, NC un 1% SiO₂.

Visefektīvāk pārklājuma deformācijas īpašības uzlabo CAB, palielinot trūkšanas pagarinājumu par 9%, un NC, palielinot elastības moduli par 40 MPa (5%).

Visefektīvāk pārklājuma noņemšanu, jeb adhēzijas zaudēšanu šķīdinātāja vidē veicina CAB un NC.

Turpmāko pārklājumu attīstībā SB iesakāma lietot kā piedeva virsējam pārklājumam, jo efektīvi palielina virsmas spīdumu un spēj to saglabāt pēc pārklājuma nodilumizturības testa.

SiO₂ un CAB ieteicams lietot pigmentētām sistēmām, jo tie spēj nodrošināt pigmentētas suspensijas stabilitāti un sistēmas viskozitātes palielinājums iekļaujas uzstādītajās prasībās.

CAB ieteicams lietot bāzes pārklājumiem, jo tas uzlabo pārklājuma deformācijas īpašības un samazina adhēzijas saistības noturību šķīdinātāja klātbūtnē, tādējādi atvieglojot pārklājuma noņemšanu.

3.5. PĀRKLĀJUMU ADHĒZIJAS TESTU REZULTĀTI

Pārklājumiem noteikta to adhēzijas saistība A_S un adhēzijas saistības noturības laiks t_A .

Adhēzijas saistības noturību raksturo pārklājuma adhēzijas zaudēšanas laiks no substrāta šķīdinātāja vidē A_N . A_N tika testēts pārklājumiem 4 dažādos kosmētiskā lietošanai atļautos šķīdinātājos: acetonā, izopropilspirtā, butilacetātā un etilacetātā, lai noteiktu šķīdinātāju ietekmi uz pārklājuma adhēzijas zaudēšanas procesu.

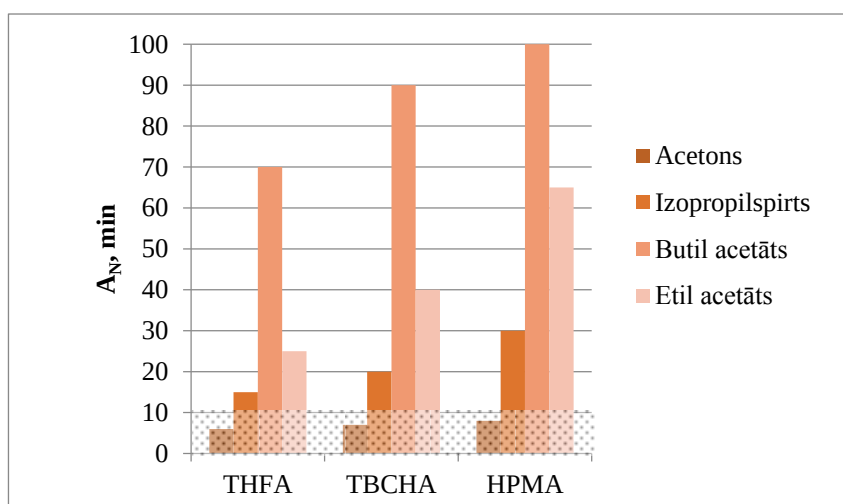
Eksperimentos noteikto adhēzijas saistības noturību t_A raksturoja adhēzijas zaudēšanas laiks, kad $> 65 \%$ pārklājuma ir atdalījies no substrāta (skat. nod. 2.3.15.). Pētījumiem izvēlētas sistēmas ar 35% komonomēru maisījumu, kur 10% sastāda EGDMA (etilēnglikoldimetakrilāts), kas ir primārais KM un atlikušos 25% iepriekš testētie labākie KM (sekundārie KM): THFA (tetrahidrofurfurilakrilāts), TBCHA (terc-butilcikloheksilakrilāts) un HPMa (hidroksipropilmetakrilāts).

Kā bāzes diakrilāti izmantoti iepriekš testētais BDA maisījums 61,2 % attiecībā 2:1:1 (*Exothane 26; Exothane 8; Exothane 10*). Izmantotais fotoiniciators TMBFF - 0,8 %. Kā piedevas izmantota silika 1% un CAB 2%. Iegūtie rezultāti apkopoti 3.5.1. tabulā un 3.5.1. attēlā.

3.5.1. tabula.

Adhēzijas saistības noturības laiks t_A pārklājumiem 4 dažādos šķīdinātājos

Kompozīcijas Nr.	Sekundārais komonomērs	Acetons	Izopropilspirts	Butilacetāts	Etilacetāts
		A_N , min			
K62	THFA	6	15	70	25
K63	TBCHA	7	20	90	40
K64	HPMA	8	30	100	65



3.5.1. att. Komonomēru ietekme uz pārklājuma adhēzijas saistības noturību A_N četros dažādos šķīdinātājos

Pārklājumu adhēzijas saistības noturības tests tika veikts ar mērķi noskaidrot, kurš šķīdinātājs visveiksmīgāk spēj sagraut pārklājumu un nodrošināt tā vieglu adhēzijas zaudēšanu no substrāta. Visefektīvākais šķīdinātājs visām kompozīcijām bija acetons, kas spēja pārklājumu atdalīt no substrāta mazāk nekā 10 min. Pārējo šķīdinātāju lietošana ievērojami paildzina pārklājuma noņemšanu un dabīgā naga saskari ar šķīdinātāju, kas nav vēlama.

Turpmākajos testos izmantotais šķīdinātājs pārklājuma noņemšanai ir acetons.

Vērtējot pēc adhēzijas saistības noturības kompozīcijas rindojas līdzīgā rindā kā ar 35% KM: THFA < TBCHA < HPMA (skat. nod. 3.3.8.).

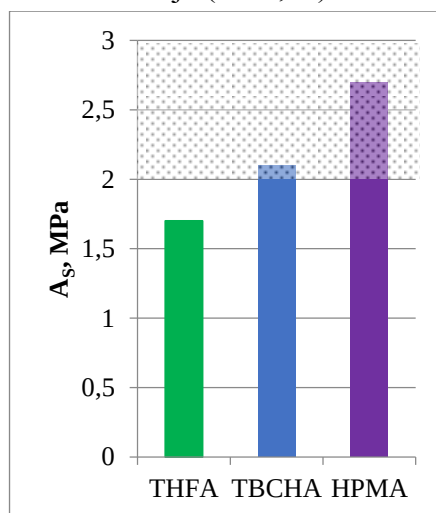
Papildus adhēzijas saistības noturības testiem dažādos šķīdinātājos šīm sistēmām tika noteikta adhēzijas saistība A_S , gan laboratoriski, gan *in-vivo* uz dabīgajiem nagiem (Pielikums 1).

Ar atraušanas (*pull-off*) adhēzijas testēšanas metodi noteikta adhēzijas saistība ar substrātu (skat. nod. 2.3.14.) un veikti *in-vivo* adhēzijas testi uz dabīgajiem nagiem (Pielikums 1).

Pārklājuma adhēzijas saistība A_S noteikta kā maksimālā stiepes izturība, kas uzlikta kā slodze perpendikulāri testējamajai virsmai. Atraušanas (*pull-off*) adhēzijas noteikšanas metode ir atzīta par noderīgu, lai iegūtu adhēzijas saistības novērtējumus dažādiem pārklājumiem uz vienāda substrāta, kuriem ir būtiskas saķeres atšķirības.

Atraušanas adhēzijas saistības noteikšanas tests ir klasificēts kā virsmas daļēji destruktīva metode. Stiepes slodze tiek pielikta testa zonai, kurai piestiprināta raušanas virsma. Adhēzijas saistība ir attiecība starp slodzi, kad pārklājums tiek atrauts no substrāta un testa zonas laukumu.

Testā izmantoti 5 paralēlie paraugi. Kā substrāts izmantotas stikla plāksnes. Visām kompozīcijām bija līdzīga rezultātu diferenciacija ($\pm 0,35$). Rezultāti doti 3.5.2. attēlā.



3.5.2.att. Monomēru ietekme uz pārklājumu adhēzijas saistību

Adhēzijas saistības rezultāti kārtojas rindā analogi kā adhēzijas saistības noturības testos: THFA < TBCHA < HPMA. Prasībām atbilstošie pārklājumi ($A_S > 2$) ir ar KM TBCHA un HPMA.

Adhēzijas testos laboratorijā iegūtie rezultāti tika pārbaudīti un salīdzināti ar rezultātiem, kas iegūti *in-vivo* testos uz dabīgajiem nagiem (Pielikums 1).

3.6. PIGMENTĒTU KOMPOZĪCIJU KRĀSAS STABILITĀTE

Pigmentētiem pārklājumiem būtisks kritērijs ir krāsas stabilitāte un nemainība laikā. Tāpēc ir svarīgi spēt paredzēt nepolimerizētā sastāva izmaiņas laika gaitā [21, 36, 183, 184, 185]. Šie testi ļauj novērst nestabilu sistēmu izveidi jaunu produktu izstrādes posmā.

Darba gaitā pētīta ražotāja *Kromachem* sarkano pigmentu dispersiju Red 170 un Red 48 krāsu stabilitāte uretāna akrilāta kompozīcijā, kas veidota balstoties uz kompozīciju K64 (BDA maisījums (*Exothane 26*; *Exothane 8*; *Exothane 10*), attiecībā 2:1:1 koncentrācijā 60 – 65 % atkarībā no sistēmas, fotoiniciators TMBFF – 0,8 %, EGDMA – 10 %, HPMA – 25 %, silika – 1 %, CAB – 2 %).

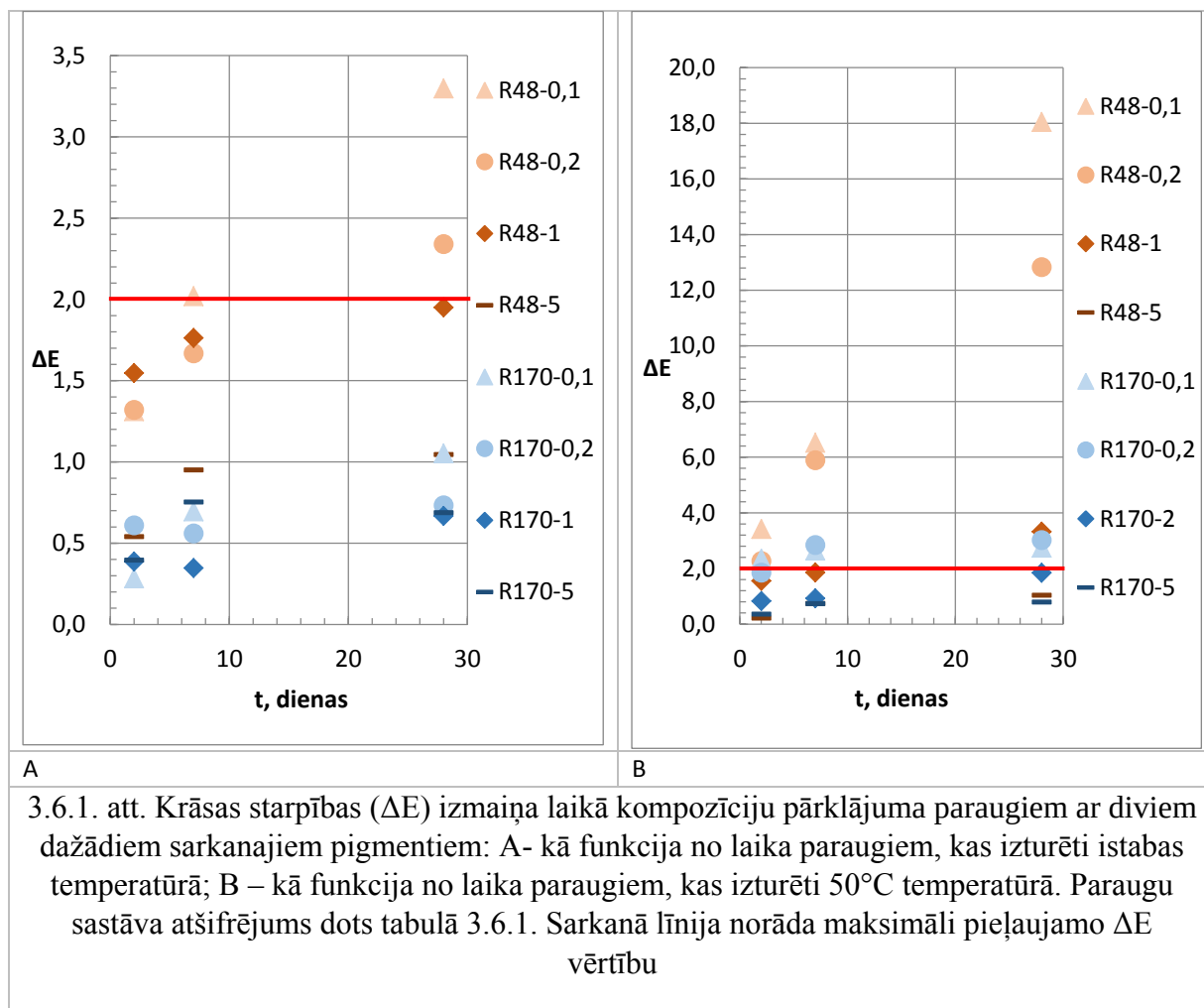
Pigmentu dispersijas testētas četrās dažādās koncentrācijās – 0,1%, 0,2%, 1% un 5% (tabula 3.6.1.). Paraugu sagatavošana aprakstīta 2.3.17. paragrāfā. Pigmentu krāsu stabilitāti analizēja paraugiem, kas atradās istabas temperatūrā, un paaugstinātā temperatūrā 50 °C termoskapī pēc 2 dienām, 7 dienām un 28 dienām. Nepolimerizēta kompozīcija tika uznesta uz BYK aplikācijām un polimerizēta UV starojumā 30 s (nod. 2.3.17.).

3.6.1. tabula.

Pētīto kompozīciju sastāvs, masas %

Kompozīcijas nr.	Kompozīcijas apzīmējums	Pigments	Pigmenta konc. %	BDA konc. %
K65	R170-0,1	Red 170	0,1	64,9
K66	R170-0,2	Red 170	0,2	64,8
K67	R170-1	Red 170	1,0	64,0
K68	R170-5	Red 170	5,0	60,0
K69	R48-0,1	Red 48	0,1	64,9
K70	R48-0,2	Red 48	0,2	64,8
K71	R48-1	Red 48	1,0	64,0
K72	R48-5	Red 48	5,0	60,0

Ar spektrofotometru salīdzināta analizējamā pārklājuma krāsa ar sākotnējo standarta parauga krāsu, iegūstot mērījumu ΔE , kas ir kopējā krāsas starpība. Iegūtie dati par ΔE apkopoti 3.6.1. A un B attēlā.



Kompozīcijas krāsa laikā mainās, jo UV gaisma un paaugstināta T izraisa foto un termo destrukciju. UV un IS enerģijas absorbcija izraisa ķīmiskas reakcijas starp polimēru un skābekli un atbrīvo brīvos radikāļus [185, 186]. Brīvo radikāļu ķīmiskās reakcijas rada pārklājuma fiziskas izmaiņas: krāsas maiņu, spīduma un biezuma samazināšanos, kā arī pārklājuma plaisāšanu [187, 188, 189].

Visas pigmentus saturošās kompozīcijas laikā maina krāsu. 3.6.1. A attēlā redzams, ka ΔE vērtības palielinās palielinoties ekspozīcijas laikam. Ir arī spilgta tendence – jo augstāka ir pigmenta koncentrācija, jo mazāka ΔE vērtība. Šis fakts ir skaidrojams ar pigmentu spēju absorbēt brīvos radikāļus, un lielākas pigmenta koncentrācijas rada mazāku pārklājuma krāsas destrukciju laikā [190].

Zemākās ΔE vērtības tika iegūtas kompozīcijām R170-5,0 (5% pigments Red 170) un R48-5,0 (5% pigments Red 48), kur $\Delta E \leq 1,2$. Saskaņā ar DIN 55987 [186] pigmentētu pārklājumu stabilitāte tiek uzskatīta par pieņemamu un pietiekamu, ja $\Delta E \leq 2$. Šajā testā, pēc 28 dienu ilgas ekspozīcijas istabas temperatūrā, kompozīcijas, kas satur vairāk nekā 0,2% pigmentu Red 48, un visas kompozīcijas, kas satur pigmentu Red 170 var uzskatīt par stabilām, jo $\Delta E < 2$.

Vides temperatūras paaugstināšanās ievērojami palielina visu kompozīciju ΔE vērtības. Īpaši palielinās ΔE vērtības kompozīcijām ar pigmentu Red 48. Visas kompozīcijas ar šo pigmentu 28 dienu laikā pārsniedza pieļaujamo ΔE vērtību.

Red #48 ir neorganiskas dabas pigments, savukārt Red 170 organiskas dabas pigments (skat nodaļu 2.1.7.), tāpēc tas izskaidro organiskā pigmenta spēju neitralizēt brīvos radikāļus un būt noturīgākam laikā nekā neorganiskās dabas sarkanajam pigmentam.

Pārbaudot šos divus *Kromachem* pigmentus uretāna akrilāta kompozīcijā, var secināt, ka pārklājumiem uz dabīgajiem nagiem var izmantot tikai Red 170 saturošu kompozīciju koncentrācijā > 0,2%.

Šajos testos redzama arī pigmenta koncentrācijas un ΔE korelācija: jo lielāka ir pigmenta koncentrācija, jo mazāka ΔE vērtība.

Šis tests ļauj secināt, ka pigmentētās sistēmas jāpārbauda ne tikai istabas temperatūrā, bet arī paaugstinātas temperatūras režīmā.

3.6.1. B attēlā redzams, ka visām pigmentētajām sistēmām, kas satur pigmentu Red 170, bija vienādas ΔE vērtības pēc divām dienām un pēc 28 dienām. ΔE svārstās kļūdas diapazonā. Šie rezultāti ļaus nākotnē samazināt krāsu stabilitātes pārbaudes laiku no 28 dienām līdz divām dienām.

3.7. FORMULU IZVEIDES METODOLOĢIJA TRĪSSLĀŅU PĀRKLĀJUMAM

Nagu pārklājumu vēsture tiek datēta ar trešo gadu tūkstoši p.m.ē. [15].

Pasaulē pirmās ūdens izturīgās polimēru šķīduma nagu lakas parādījās 20. gadsimta trīsdesmitajos gados [16].

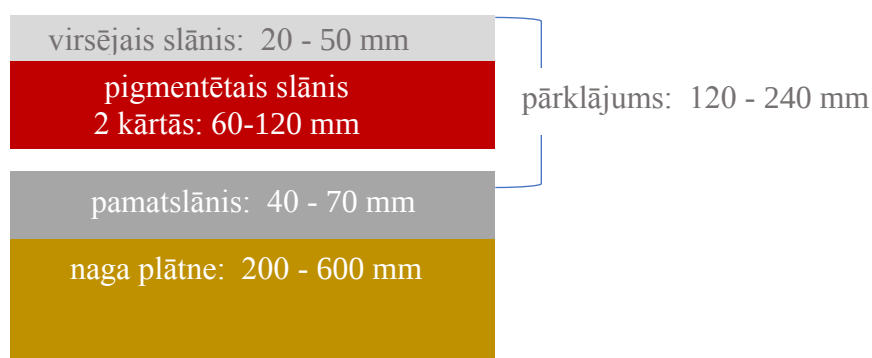
Sākotnēji nagiem uzklāja krāsainu pigmentu saturošas slāņus, galvenokārt tāpēc, lai nagiem piešķirtu krāsu.

Lai krāsa neiekrāsotu dabīgo nagu, un pigmentētajam slānim būtu labāka saistība ar nagu, pirms pigmentētā slāņa nagam uzklāja bezkrāsainu pamatslāni [13].

Laika gaitā pigmentētam slānim sāka klāt caurspīdīgo virsējējo slāni, lai pārklājumam piedotu papildu spīdumu, kā arī pasargātu to no mehāniskiem bojājumiem [13].

Pašreiz vispopulārākais ir trīsslāņu nagu pārklājums (3.7.1. attēls).

Nagu pārklājumu secība un biezums redzams 3.7.1. attēlā. Tabulās 3.7.1. un 3.7.2. apkopoti visu 3 pārklājuma slāņu īpašību rādītāji gan nepolimerizētām, gan polimerizētām kompozīcijām.



3.7.1. att. Tradicionālā naga pārklājuma slāņu shēma

Pārklājumu uzklāšana ir šāda:

- slāņus klāj ar otu.
- pamatslāņa biezums ir vislielākais, jo ar tā palīdzību tiek izlīdzināti naga virsmas negludumi. To klāj vienā paņēmienā.
- pigmentēto slāni klāj divos paņēmienos, jo jāsasniedz kopējais biezums 60 – 120 μm
- pēdējo klāj virsējo slāni.
- pēc katra slāņa uzklāšanas to polimerizē UV starojumā (> 30 s).

Katram slānim tiek izstrādāta sava kompozīcija. Šo kompozīciju izveidei par pamatu kalpo bāzes kompozīcija.

Promocijas darba pētījumi veltīti galvenokārt bāzes kompozīcijas metodoloģijas izveidei.

Kompozīcijas pamatslānis, pigmentētais slānis un ārējais slānis tiek atvasinātas no bāzes kompozīcijas mērķtiecīgi koriģējot bāzes diakrilātu (BDA), komonomēru (KM) satura attiecības. Tiek noteikts atbilstošo piedevu saturs.

Zemāk īsi raksturoti vēlamie nopolimerizētu kompozīciju un atbilstošo pārklājumu īpašību rādītāji (tabulas 3.7.1 un 3.7.2.).

3.7.1. tabula

Nopolimerizētu kompozīciju vēlamie īpašību rādītāji

Īpašības	Slāņa veids		
	pamatslānis	pigmentētais slānis	viršējais slānis
Viskozitāte η , Pa·s	$\eta = 4 - 7$ Pa·s	$\eta = 3 - 5$ Pa·s	$\eta = 1 - 3$ Pa·s
	η vērtības nosaka BDA un KM viskozitāte, šo komponentu satura attiecības [3.3.3. nod.], piedevu saturs [3.4.1. nod.]		
Tiksotropās īpašības	tikotropās īpašības piešķir dispersas piedevas [3.4.1. nod.]		
Pilnīgas polimerizācijas ilgums t_p , s	$t_p < 30$ $T_{MAX} < 70$ t_p un T_{MAX} vērtības nosaka polimerizācijas iniciatora ķīmiskā daba un saturs [3.2. nod.], BDA un KM ķīmiskā daba un satura attiecības [3.3. nod.]		
Polimerizācijas siltuma efekts, T_{MAX} , °C			
Krāsa ΔE	bezkrāsains	ΔE	bezkrāsains
		ΔE nosaka pigmenta krāsas daba un saturs [3.6. nod.]	
Pigmentētas sistēmas stabilitāte	nav noteicoša	pigments nesedimentējas 3 mēn laikā 50°C	nav noteicoša
		to panāk ievadot speciālas piedevas [3.4.1. nod.]	

3.7.2. tabula

Pārklājumu vēlamie īpašību rādītāji

Svarīgākās prasības	Slāņa veids		
	pamatslānis	pigmentētais slānis	viršējais slānis
Fiziko-mehānisko rādītāju kopums stiepē: σ_B , Mpa; ϵ_B , %; E, MPa	$\sigma_B = 10 - 35$, $E \geq 200$ MPa		
	kompozīcijas σ_B un E nosaka UV polimerizēta tīra BDA σ_B un E vērtības [2.1.1. nod.], KM saturs kompozīcijā [3.3.5. nod.], piedevu saturs [3.4.5. nod.]		
	$\epsilon_B = 10 - 70$	$\epsilon_B = 40 - 160$	$\epsilon_B = 10 - 30$
	mazākas ϵ_B vērtības atbilst lielākām E vērtībām [3.3.5., 3.4.5. nod.]		
Virsmas cietība HV, MPa	HV > 30 MPa	HV > 30 MPa	HV > 50 MPa
	lielākas HV vērtības atbilst lielākām E vērtībām [3.3.5. nod.]		
Virsmas spīdums Gl, GU	nav noteicošs	nav noteicošs	$Gl \geq 70$
			Gl nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [3.3.6., 3.4.4. nod.]

Nodiluma izturība: virsmas spīduma vērtība GI^* pēc nodilumizturības testa, GU	nav noteicošs	nav noteicošs	$GI^* \geq 60 \text{ GU}$
			GI nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [3.4.5. nod.]
Pārklājuma adhēzijas saistība ar naga virsmu A_s , MPa	$A_s > 2$	nav noteicošs	nav noteicošs
	A_s nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [3.3.8., 3.4.6. nod.]		
Adhēzijas saistības noturība pārklājumu noņemot t_A , min	$t_A \leq 5$	nav noteicošs	nav noteicošs
	t_A nosaka komonomēru sastāvs un piedevas [3.3.8., 3.4.6. nod.]		

Pēc kompozīciju laboratorijas izstrādes un testēšanas posma seko testi uz dabīgajiem nagiem, ko manikīra meistari veic saviem klientiem. Sīkāka šo testu shēma dota 3. pielikumā.

Pēc eksperimentālās izstrādes posma un testiem uz dabīgajiem nagiem seko pēdējie izstrādes posmi, kas ļauj kompozīciju sagatavot ieviešanai ražošanā (skat. 4.pielikumā).

Polimerizēta pārklājuma īpašības visiem kompozītiem tiek testētas pirmajā un trešajā dienā pēc polimerizācijas, jo pārklājumiem novērojams spēcīgs pēc-polimerizācijas (*post-cure*) efekts [98, 123, 176, 193].

Līdz šim citu autoru darbos sastopamais garākais pētītais pēc-polimerizācijas laiks ir 48 h [98, 123, 176, 193], taču mūsu veiktie pētījumi liecina, ka īpašības mainās otrajā dienā un testu rādījumi nostabilizējas trešajā dienā.

Šis novērojums ir ļāvis uzņēmumā *SIA Kinetics Nail Systems* izvērtēt daudz objektīvāk gan pārklājumos ieejošās izejvielas, gan gala formulas. Tas ir ļāvis izvairīties no daudzām klientu sūdzībām par saražotajām partijām un laikus atrast ražošanas partijas, kas neatbilst noteiktajiem formulas akceptēšanas kritērijiem.

Izveidotā formulu izstrādes un attīstības metodoloģija bija par pamatu vadlīniju izstrādei veidojot jaunas formulas, kas ļauj ievērojami ietaupīt laiku jaunu produktu radīšanai. Laboratorijas darbības sākuma periodā (2011.g. - 2014.g.) katras jaunas formulas izstrādei patērētais laiks bija 2 - 4 gadi. Šobrīd (2020.g.) jaunas formulas izstrādei ir nepieciešami 6 – 18 mēneši.

Šī pētniecības un attīstības laboratorijas darba optimizācija ļāva *SIA Kinetics Nail Systems* ierindot top 5 labāko nagu UV pārklājumu ražotāju vidū pasaulē un eksportēt Latvijā ražotus produktus uz 45 pasaules valstīm.

SECINĀJUMI

1. Izstrādātas uretāndiakrilātu un atsevišķu monoakrilātu kompozīcijas, kas cietējot kosmētisko laku prasībām atbilstoša UV aktivētas kopolimerizācijas procesa apstākļos: UV starojuma rādītāji (spektrs: 370 - 410 nm, jauda 36 W) apstarošanas ilgums (30 s), pārklājuma maksimālā eksotermiskā efekta temperatūra ($< 70^{\circ}\text{C}$), veido šķērssaistītas struktūras pārklājumus ar augstiem stiprības-deformācijas, virsmas cietības, virsmas gaismas atstarošanas spējas, adhēzijas saistības un citiem rādītājiem.
2. Izvēlētie uretāndiakrilāti (E8, E10, E26), kosmētisko pārklājumu sistēmu veidošanai vieni paši nav izmantojami to nepieņemami lielās viskozitātes dēļ (15 – 80 Pa·s). Veidojot uretāndiakrilātu kompozīcijas ar ievērojami mazākas viskozitātes (10 – 20 mPa·s) kopolimerizēties spējīgiem savienojumiem – monoakrilātiem (KM): hidroksipropilmetakrilātu (HPMA), terc-butilcikloheksilakrilātu (TBCHA), tetrahidrofurfurilakrilātu (THFA) un diakrilātu: etilēnglikoldimetakrilātu (EGDMA) iegūtas kompozīcijas, kuru viskozitāte ir pieļaujamajās robežās (1 – 5 Pa·s).
3. Izvēlētais fotoiniciators 2,4,6-trimetilbenzoilfenilfosfāts (TMBFF), koncentrācijā 0,8 masas %, uretāna diakrilātu un monoakrilātu kompozīcijā nodrošina vislielāko UV aktivētas kopolimerizācijas iznākumu: lielāko nepiesātināto saišu konversijas pakāpes $K_{C=C}$ pieauguma tempu, lielāko izdalītā siltuma daudzumu un lielāko procesā sasniegtās temperatūras vērtību, nepārsniedzot pieļaujamo summāro pārklājuma temperatūras vērtību (70°C).
4. Izstrādāta nepolimerizētu kompozīciju plūstamības novērtēšanas metode, kas pamatojas uz izplūstoša kompozīcijas piliena diametra D mērījumiem laikā t . Parādīta $D_t = \text{const}$ vērtības korelācija ar kompozīcijas viskozitātes η vērtību, kas ļauj izmantot plūstamības novērtēšanas metodi darbietilpīgākās un materiālietilpīgākās viskozitātes mērīšanās vietā.
5. Nepolimerizētu kompozīciju virsmas spraiguma σ_{AG} vērtības ir robežās 36 - 43 mJ/m². Kompozīcijas labi slapē dabiskā naga modeļvirsmu (liellopa nagu): uzrādot līdzsvara slapēšanas leņķa θ vērtības robežās 31 – 49°. Kompozīciju σ_{AG} un $\cos\theta$ vērtības savstarpēji korelē atbilstoši Junga vienādojumam. Pieaugot kompozīcijas slapēšanas spējai (samazinoties θ vērtībai) palielinās sacietājuša pārklājuma adhēzijas saistība A_S ar pārklājamo virsmu.
6. Izmantojot kompozīcijas, kas satur 35% KM, iegūti pārklājumi ar augstām polimērizētā slāņa stiepes elastības moduļa E (500 – 900 MPa) un virsmas cietības HV (100 – 230 MPa) vērtībām. Šos parametrus galvenokārt nosaka kopolimerizācijas procesā sasniegtā

komponentu šķērssaistīšanās pakāpe: šķērssaišu blīvums - ν un vidēji statistiskā polimēra molekulmasa starp tuvāk esošām šķērssaitēm M_C .

Pēc sasniegtās šķērssaistīšanās pakāpes KM rindojami: THFA < HPMA < TBCHA < EGDMA.

7. Visām kompozīcijām vērojams pēcsķērssaistīšanās efekts, kas izpaužas kā pārklājuma elastības moduļa E un virsmas cietības HV vērtību manāms pieaugums trīs dienu laikā pēc fotopolimerizācijas. Jo lielāks sasniegtais sākotnējais šķērssaišu blīvums, jo mazāks E un HV pieaugums.
8. Pastāv tieša korelācija starp pārklājuma adhēzijas saistību A_S ar pārklājamo virsmu un adhēzijas saistības zaudēšanas laiku t_A iedarbojoties ar šķīdinātājiem. Lielākām A_S vērtībām atbilst lielākas t_A vērtības.
9. Atsevišķu lielmolekulāru piedevu klātbūtnē kompozīcijās veidojas specifiska adhēzijas saistība starp pārklājumu un naga virsmu. Tā vieglāk noārdās iedarbojoties šķīdinātājam nokalpojuša pārklājuma noņemšanas procesā.
10. Disperss silīcija dioksīds kā piedeva (daļiņu izmēri 1-10 μm) piešķir nepolimerizētām kompozīcijām pseidoplastiskumu bīdes ātruma diapazonā 5 – 20 s^{-1} , kā arī tiksotropās īpašības 60 – 90 s bīdes ilguma diapazonā.

CONCLUSIONS

1. The developed compositions of urethane diacrylates and monoacrylates, which cure under the conditions of UV-activated copolymerization process, meet the requirements of cosmetic varnishes: UV radiation parameters (spectrum: 370 - 410 nm, power 36 W) irradiation duration (< 30 s), maximum exothermic effect temperature (< 70 °C), forms cross-linked structure coatings with high strength-deformation, surface hardness, surface light reflectance, adhesion and other parameters.
2. The selected urethane diacrylates (E8, E10, E26), due to their unacceptably high viscosity (15 - 80 Pa·s) cannot be used alone to form cosmetic coating systems. By forming urethane diacrylate compositions with significantly lower viscosity (10 - 20 mPa·s) copolymerizable compounds - monoacrylates (KM): hydroxypropyl methacrylate (HPMA), tert-butylcyclohexyl acrylate (TBCHA), tetrahydrofurfuryl acrylate (THFA) and diacrylate: ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), the systems have been obtained, whose viscosity is within the permissible range (1 - 5 Pa·s).
3. The selected photoinitiator 2,4,6-trimethylbenzoylphenylphosphate (TMBFF) at a content of 0.8 % by weight in the composition of urethane diacrylates and monoacrylates provides the highest UV - activated copolymerization yield: the highest growth rate of unsaturated bond conversion $K_{C=C}$, the highest value of the achieved temperature, not exceeding the permissible total value of the coating temperature (70 °C).
4. A method for evaluating the flowability of compositions has been developed, which is based on measurements of the droplet diameter D at time t . The correlation of $D_t = \text{const}$ value with the value of composition viscosity η is shown, which allows to use the method of flow assessment instead of the most labor-intensive and material-intensive viscosity measurement.
5. The values of surface tension σ_{AG} of non-polymerized compositions are in the range from 36 to 43 mJ/m². The compositions wet the model surface of the natural nail well (bovine nail): showing an equilibrium wetting angle θ in the range of 31 – 49°. The values of compositions σ_{AG} and $\cos\theta$ correlate with each other according to the Young equation. As the wetting capacity of the composition increases (the value of θ decreases), the adhesion bond A_S of the polymerized coating to the coated surface increases.
6. At the content of 35% of the studied KM in the composition, coatings with high values of the tensile elastic modulus E (500 - 900 MPa) and surface hardness HV (100 - 230 MPa) of the polymerized layer were obtained. These parameters are mainly

determined by the degree of crosslinking of the components achieved in the copolymerization process: density of crosslinks - ν and average statistical molecular weight of the polymer between the nearest crosslinks M_C , calculated from the corresponding E values.

According to the degree of cross-linking reached, KM is similar: THFA <HPMA <TBCHA <EGDMA.

7. All compositions show a post-crosslinking effect in the form of a noticeable increase in the modulus of elasticity E of the coating and the surface hardness HV within 3 days after photopolymerization. The higher the initial crosslink density is achieved, the smaller is the increase in E and HV.
8. There is a direct correlation between the adhesion bond A_S of the coating to the surface to be coated and the loss of adhesion bond t_A when exposed to solvents. Higher A_S values correspond to higher t_A values.
9. In the presence of certain macromolecular additives (1-2%) in the composition, a specific adhesion relationship is formed between the coating and the nail surface. The coating degrades more easily by exposure to a solvent during the removal of the coating.
10. Disperse silica as an additive (particle size 1-10 μm) imparts pseudoplasticity to non-polymerized compositions in the shear rate range of 5 - 20 s^{-1} , as well as thixotropic properties in the range of 60 - 90 s shear duration.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. A. Lopaciuk, M. Lobada. Global Beauty Industry Trends In The 21st Century. *Managemant knowing and learning.*, 2013, Croatia.
2. C. Drummey. 2013-2014 Industry Statistics Highlights. *Nails Magazine.*, 2013, 3-32.
3. D. D. Schoon. Nail Structure and product Chemistry. *Cengage Learning.*, 2005, Milady, 2nd edition.
4. D. Valia, J. Ellis. Nail Coatings Having Enhanced Adhesion. USA Patent WO/2014/176275, 2014.
5. S. Murdan, L. Kerai. Hossin B. To what extent do in-vitro tests correctly predict the in-vivo residence of nail lacquers on the nail plate? *Journal of Drug Delivery Science and Technology.*, 2015, 25, 23-28.
6. T. Vu, C. Conger. Compositions and Methods for Nail Coatings. USA Patent US20110182838, 2011.
7. D. L. Haile. Compositions for Removable Gel Applications for Nails and Methods of their Use. USA Patent US2011011304 A2, 2011.
8. M. Koschar. Easily Removable Nail Polish Composition. Germany Patent DE102011102661 A1, 2012.
9. D. L. Haile. Compositions for removable gel applications for nails and Methods of their use. USA Patent WO 2011/011304 A2, 2011.
10. T. H. Vu, D. M. Larsen, C. Conger, D.D. Schoon. Removable Color Layer For Artificial Nail Coatings And Methods Therefore. USA Patent WO 2011/043880 A1, 2011.
11. L.V. Kerai. UV-curable gel formulations: Potential drug carriers for the topical treatment of nail diseases. *International Journal of Pharmaceutics.*, 2015, 492, 177-190.
12. S. Murdan. Drug delivery to the nail following topical application. *International Journal of Pharmaceutics.*, 2002, 236 (1-2), 1-246.
13. A. Stenclavs .Basic education programm. *Riga, Kinetics Nails Academy.*, 2007, 95.
14. L. Kanerva, P. Elsner, J.E. Wahlberg, H.I. Maibach. Handbook of Occupational Dermatology. *Springer.*, 2000, 1, 220.
15. Free Encyclopediad Wikipedia
http://en.wikipedia.org/wiki/Nail_%28anatomy%29.
16. <http://www.revlon.com/behind-the-color/legacy>
17. V. Sherrow. For appearance' sake: The historical encyclopedia of good looks, beauty, and grooming, Westport. *Oryx Press.*, 2001, 312.
18. P. Oldring .Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coating. Inks & Paints, Formulation, vol 4, SITA Technology , 1991.
19. A. Tracton. Coatings Materials And Surface Coatings. *Taylor & Francis Group.*, 2007.
20. V. Jančovičová, M. Mikula, B. Havlinova. Influence of UV-Curing Conditions on

- Polymerization Kinetics and Gloss of Urethane Acrylate Coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2013, 76 (2-3), 432-438.
21. A. Milinavičiūtė, V. Jankauskaite, P. Narmontas. Properties of UV-Curable Hyperbranched Urethane-Acrylate Modified Acrylic Monomer Coatings. *Materials Science.*, 2011, 17 (4), 378-383.
 22. C. H. Coney. Cellulose acetate butyrate emulsion coating. USA Patent US3220865 A, 1961.
 23. J. A. Arceneaux, J. A. Hall, Z. J. Wang. Structure-Properties Relationships of Urethane Acrylates. *Proceedings RadTech North America.*, 1996, 233-243.
 24. E. Harry, A. Rouzaud, M. Ignat, P. Juliet. Mechanical properties of W and W(C) thin films: Young's modulus, fracture toughness and adhesion. *Thin Solid Films.*, 1998, 332, 195-201.
 25. A. J. Atanacio, B. A. Latella, C. J. Barbe, M. V. Swain. Mechanical properties and adhesion characteristics of hybrid sol-gel thin films. *Surface and Coatings Technology.*, 2005, 192, 354-364.
 26. E. S. Džunuzović, B. R. Božić, S. V. Tasic, J. V. Džunuzović. Mechanical and thermal properties of UV cured mixtures of linear and hyperbranched urethane acrylates. *Progress in Organic Coating.*, 2012, 74, 158-164.
 27. J. C. Salamone. Polymeric Materials Encyclopedia. Twelve Volume Set, USA: CRC Press, 1996.
 28. C. Elya, L. F. Schneider, F. A. Ogliari, C. C. Schmitt, I. C. Correa. Polymerization Kinetics and Reactivity of Alternative Initiators Systems for Use in Light-Activated Dental Resins. *Dental Materials.*, 2012, 2 (8), 1199-1206.
 29. C. Decker. The Use of UV Irradiation in Polymerization. *Polymer International.*, 1999, 45 (2), 133-141.
 30. Y. Zamani, S. Bastani, M. Mohseni. Characterization of Mechanical Behavior of UV Cured Urethane Acrylate Nanocomposite Films Loaded with Silane Treated Nanosilica by the Aid of Nanoindentation and Nanoscratch Experiments. *Tribology International.*, 2014, 69, 10-18.
 31. S. Misbah, M. Z. Khalid, B. Haq, J. Tahir. Modification of Cellulosic Fiber with Polyurethane Acrylate Copolymers. Part I: Physicochemical Properties. *Carbohydrate Polymers.*, 2012, 87, 397-404.
 32. Wacker Silicones. There's a Secret to Perfect Coatings And Inks: Hdk Pyrogenic Silica. *Wacker silicones*, 2006.
 33. P. Lenz, M. Hans, H. Luttikhedde. A Novel Biopolymer-Based Coating Additive. *European Coatings Journal.*, 2012, 5, 36-40.
 34. E. H. Bergna, W. O. Roberts. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. *Taylor and Francis.*, 2006.
 35. D. Laba. Rheological Properties of Cosmetics and Toiletries. *CRC Press.*, 1993.
 36. H. Eržnožnik, T. Razboršek, M.K. Gunde. Characterization of orange pigments in decorative outdoor coatings and their weather fastness. *Progress in Organic Coating.*, 2016, 99, 47-54.

37. C. Viseras, P. Cerezo, C. Aguzzi, A. L. Galindo. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science.*, 2007, 36, 37-50.
38. D. R. Braun, M. R. Rosen. Rheology modifiers handbook: practical use and application. NY: Norwich, W. Andrew Pub., 2000.
39. L. Fertier, M. Stemmelen, H. Koleilat, O. Giani. The Use of Renewable Feedstock in UV-Curable Materials – A New Age for Polymers and Green Chemistry. *Progress in Polymer Science.*, 2013, 38 (6), 932-962.
40. Y. H. Lin, N. K. Chou, K. H. Liao, S. Wang. UV-Curable Low-Surface-Energy Fluorinated Poly(urethane-acrylate)s for Biomedical Applications. *European Polymer Journal.*, 2008, 44 (9), 2927-2937.
41. C. Zhigang, J. F. Wu, S. Fernando, K. Jagodzinski. Soy-Based, High Biorenewable Content UV Curable Coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2011, 71 (1), 98-109.
42. M. Gällstedt, J. Törnqvist, M.S. Hedenqvist. Properties of nitrocellulose-coated and polyethylene-laminated chitosan and whey films. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Phys.*, 2001, 39 (10), 985-992.
43. E. L. Shafee, Miscibility, crystallization and phase structure of poly(3-hydroxybutyrate)/cellulose acetate butyrate blends. *European Polymer Journal.*, 2001, 37 (10), 2091-2104.
44. S. Benkendorf, F. A. Calamito, C. M. Zaccaria. Nitrocellulose lacquer composition containing gelatin and acrylic copolymers. EU Patent EP 0061348 A1, 1982.
45. A. Anjali. NAIL CARE The science that stands behind nail lacquers. *Household and Personal Care today.*, 2008, 1, 48-50.
46. Wacker Chemie AG <https://www.wacker.com/cms/en/products/brands> (12.10.2017)
47. Eastman Chemical Company. Specialty Additives and Solvents for Coatings Formulations, *Eastman Chemical Company*, 2006, GN-446C. 6-7.
48. Eastman Chemical Company. Eastman cellulose-based specialty polymers, *Eastman Chemical Company*, 2009, E-325G. 3-15
49. F. Lenzi, A. Sannino, A. Borriello, F. Porro. Probing the degree of crosslinking of a cellulose based superabsorbing hydrogel through traditional and NMR techniques. *Polymer.*, 2003, 44 (5), 1577-1588.
50. M. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayón. Multifunctional PLA–PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate Polymers.* 2014, 107, 16-24.
51. Evonik Leading Beyond Chemistry home page: <https://www.aerosil.com/product/aerosil/> (12.10.2017).
52. Eastman home page: <http://www.eastman.com/Products/Pages/ProductHome>(21.09.2015)
53. Eastman Home page: http://www.eastman.com/Brands/Eastman_Cellulose_Esters (01.07.2015)
54. Eastman home page: <http://www.eastman.com/Products/Pages/ProductHome>

- (01.07.2015)
55. Eastman home page: <http://www.eastman.com/Products/Pages/ProductHome> (01.07.2015.)
 56. Eastman home page:: <https://www.eastman.com/Pages/ProductHome> (01.07.2015)
 57. Wacker silicones. Learning By Doing: School Experiments With Wacker Silicones. *Wacker silicones*, Munchen, 2004, 3-26.
 58. F. Bauer, K. Czihal, R. I. Flyunt, H. Langguth. UV curing and matting of acrylate coatings reinforced by nano-silica and micro-corundum particles. *Progress in Organic Coating.*, 2007, 60 (2), 121-126.
 59. F. Goncalves, L. C. Boaro, J. L. Ferracane, R.R. Braga. A comparative evaluation of polymerization stress data obtained with four different mechanical testing systems. *Dental Materials.*, 2012, 28 (6), 680-686.
 60. D. Tang, Z. Jin, W. Cai, W. Di. Morphology and mechanical property of acrylate modified polyurethane/ unsaturated polyester resin graft –IPNS. *ICCM.*, 2001, 13.
 61. L. Ping, G. Aijuan, L. Guozheng, Y. Li. Preparation and properties of novel high performance UV-curable epoxy acrylate/hyperbranched polysiloxane coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2012, 74, 142-150.
 62. Y. J. Park, D.H. Lim, H. J. Kim, D. S. Park. UV- and thermal-curing behaviors of dual curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers. *International Journal of Adhesion and Adhesives.*, 2009, 29, 710-717.
 63. A. A. Dias, J. F. G. A. Jansen, A. Dorshu. Amide Acrylate versus Urethane Acrylate Monomers in Radiation Curing Formulations. *European Association for UV/EB curing technology, Conference*, 2001.
 64. S. Oprea. Influence of the Chemical Structure of Soft Segment on the Properties of Polyurethane Acrylates. *Materiale Plastice.*, 2008, 45 (3), 269-273.
 65. A. Asif, C. Y. Huang, W. F. Shi. Photopolymerization of waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester and properties of the cured films. *Colloid and Polymer Science.*, 2005, 283, 721-730.
 66. Z. Y. Yong, M. Hui, H. Wenfang, W. Shi. Photopolymerization behavior and properties of highly branched polyester acrylate containing thioether linkage used for UV curing coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2011, 71, 48-55.
 67. ES Kosmētikas regula Nr. 1223/2009: [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/\(28.02.2020\)](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/(28.02.2020))
 68. D. Kunwong, N. Sumanichitraporn, S. Kaewpirom. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. *Journal of Science Technology.*, 2011, 33 (2), 201-207.
 69. M. Ogure. Effects of functional monomers and photo-initiators on the degree of conversion of a dental adhesive. *Acta Biomaterialia.*, 2012, 8, 1928-1934.
 70. D. Kunwong, N. Sumanochitraporn, S. Kaewpirom. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. *Songklanakarin Journal of Science and Technology.*, 2011, 33 (2), 201-

- 207.
71. B. S. Lohmann, M. A. Pemberton. Risk Assessment of residual monomer migrating from acrylic polymers and causing Allergic Contact Dermatitis during normal handling and use. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.*, 2014, 69, 467-475.
 72. K. Taki, T. Nakamura. Effects of Curing Conditions and Formulations on Residual Monomer Contents and Temperature Increase of a Model UV Gel 72, Formulation. *Journal of Cosmetics, Dermatological Sciences and Applications.* 2011, 1, 111-118.
 73. J. Borak, C. Fields, L. S. Andrews, M. A. Pemberton. Methyl methacrylate and respiratory sensitization: A Critical review. *Critical Reviews in Toxicology.*, 2011, 41 (3), 230-268.
 74. ES Scientific Comitee on Consumer Safety (SCCS) “Opinion on Trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide (TPO)
https://ec.europa.eu/health/sites/health/files/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_q_088.pdf (27.03.2014)
 75. Green W. A. Industrial Photoinitiators. A Technical guide. CRC Press, New York, 2010, 17-30.
 76. <http://www.sensient-cosmetics.com/products.aspx> (28.09.2018)
 77. <https://royceint.wordpress.com/2014/09/11/usage-advantages-and-limitations-of-basic-dyes/> (28.09.2018)
 78. http://color.yanliao.net/youji_1/content/?5866.html (28.09.2018)
 79. P. Chouchan, T. R. Saini. Hydration of Nail Plate: A novel screening model for transungual drug permeation enhancers. *International Journal of Pharmaceutics.*, 2012, 436, 179-182.
 80. P. P. Shanbhag, U. Jani. Drug delivery through nails: Present and future. *New Horizons in Translational Medicine.*, 2017, 3, 252-263.
 81. International Agency For Research On Cancer. Exposure to Artificial UV Radiation and Skin Cancer, *World Health Organization*, 2006.
 82. D. Schoon, P. Bryson, J. McConnell. Do UV Nail Lamps Emit Unsafe Levels of Ultraviolet Light? Three Experts Rebut Claims that UV Nail Lamps are Unsafe for Skin.
 83. A. Markova, M. A. Weinstock. Risk of Skin Cancer Associated with the Use of UV Nail Lamp. *Advance Online Publication.*, 2012.
 84. J. Dowdy, R. Sayre. Photobiological Safety Evaluation of UV Nail Lamps. *Photochemistry and Photobiology.*, 2013, 89, 961-967.
 85. Illuminating Engineering Society of North America. Recommended Practices for Photobiological Safety for Lamps- Risk Group, Classification & Labeling, 2013.
 86. L. Shipp, C. Warner, F. Rueggeberg, L. Davis. Further investigation into the risk of skin cancer associated with the use of nail lamps. *JAMA Dermatology.*, 2013, 69960, 1069-1070.
 87. Hernandez O. SIDS Initial Assessment Report (SIAR) for the 9th SIAM. Acetone, SIDS, Paris, France, 1999.

88. R. B. Chatfield, E. P. Gardner, J. G. Calvert. Sources and sinks of acetone in the troposphere: Behavior of reactive hydrocarbons and a stable product. *Journal of Biophysical Research.*, 1987, 92, 4208-4216.
89. J. H. Arts, J. Mojet, H. H. Emmen, J. H. Lammers. An analysis of human response to the irritancy of acetone vapours. TNO Report V98.357., TNO Nutrition and Food Research Institute, Zeist, The Netherlands, 1998.
90. A. Brega, P. Villa, G. Quadri, A. Quadri, C. Lucarelli. High-performance liquid chromatographic determination of acetone in blood and urine in the clinical diagnostic laboratory. *Journal of Chromatography.*, 1991, 553, 249-254.
91. E. Rosa, M. Cellini, G. Sessa. Scapellato. The importance of sampling time and co-exposure to acetone in the biological monitoring of styrene-exposed workers. *Applied Occupational Environmental Hygiene.*, 1996, 11, 471-475.
92. S.S. Gilbert. A Small dose of toxicology. The health effects of Common Chemicals. *Healthy World Press.* 2012, 280.
93. National Library of Medicine
https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Butyl_acetate (16.04.2009)
94. US Department of Labor Occupational Safety & Health Administration (OSHA). Safety and Health Topics: Solvents. This site has extensive information on solvents in the workplace.
95. US Agency for Toxic Substance Disease Registry (ATSDR). Hazardous Substance Fact Sheets. Site contains fact sheets and case studies on many common solvents.
96. Chemical Book. <https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty> (Skatīta 06.09.2009)
97. Product literature: <https://www.esschem-europe.com/dental/exothaneelastomers> (06.09.2009)
98. Y. Liu, Y. Wang. Effect of proanthocyanidins and photo-initiators on photo-polymerization of a dental adhesive. *Journal of dentistry.*, 2013, 41, 71-79.
99. Nitrocellulose. Essential for an Extra-Special finish:
<http://msdssearch.dow.com/PublishedLiterature> (06.09.2009)
100. http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_08a6/0901b803808a680d.pdf?filepath=/822 (06.09.2009)
101. http://eastman.com/ProductCatalogApps/PageControllers/ProdDatasheet_PC.aspx?product=71001231#_ga=2.130413519.1774856761.1517858728-1602044546.1517858728 (06.09.2009)
102. Eastman. *Cellulose Acetate Butyrate (CAB-551-0.2)*:
<http://www.eastman.com/Products/Pages/ProductHome>. (21.09.2015)
103. Kompānijas Eastman materiāli:
<http://www.eastman.com/Products/Pages/ProductList>
104. <https://www.wacker.com/cms/en/products/product/product.jsp?product=9320> (28.09.2018)
105. Kompānijas Wacker: <https://www.wacker.com/cms/en/products/brands>
<https://www.aerosil.com/product/aerosil/enx> (12.10.2017)

106. http://www.miramir.com/bbs/content.php?filed=&keyword=&&cate=option02&key=Oligomer&co_id=menu042&page=6 (28.09.2018)
107. <http://www.chicnailstyles.com/a-brief-history-on-gel-polish-gelish-shellac-axxium-you-name-it/> (28.02.2020).
108. N. H. Saad, S. K. Abas, N. R. N. Roselina, N. M. Shah. Performance and Microstructure Analysis of 99,5% Aluminium Coating by Thermal Arc Spray Technique. *Procedia Engineering.*, 2013, 68, 558-565.
109. C. Xing, H. Wang, Q. Hu, F. Xu, X. Cao, J. You, Y. Li .Mechanical and thermal properties of eco-friendly poly(propylene carbonate)/cellulose acetate butyrate blends. *Carbohydrate Polymers.*, 2013, 92 (2), 1921-1927.
110. L. T. Germinario, C. K. Schoff, A. Park. Transition Temperature Microscopy: A New Technique for Probing Thermal Properties of Coatings and Multi-Layer Films at the Micro and Nanoscale, in *American Chemical Society. Meeting*, Washington, 2010, 1-73.
111. J. V. Koleske .Paint and Coating Testing Manual, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
112. http://www.tempsens.com/pdf/articles/Type_K.pdf (28.02.2020)
113. Lister N. A. Determination of Thermal Properties Using Embedded Thermocouple: https://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1031&context=utk_gradthes (28.02.2020)
114. X. Lou, H.Janssen, C. A. Cramers. Parameters Affecting the Accelerated Solvent Extraction of Polymeric Samples. *Analytical Chemistry.*, 1997 69 (8), 1598-1603.
115. M.D. Luque de Castro, F. Priego-Capote. Soxhlet extraction: Past and present panacea, *Journal of Chromatography A*, 2010, 1217 (16), 2383-2389.
116. P. Snedden, I. A. Cooper, K. Scott, N. Winterton. Cross-Linked Polymer–Ionic Liquid Composite Materials. *Macromolecules*, 2003, 36 (12), 4549-4556.
117. P. Liu, F. Mao, D. C. Webster, X. Liu, R. Liu.Curing and performance stability of urethane acrylates with different main chains under electron-beam irradiation. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 152, 106119.
118. LVS EN ISO 527-3:2000. Plastmasas. Īpašību noteikšana stiepē. 3 daļa: Plēvju un lokšņu testēšanas noteikumi.
119. G. Farges, D. Degout, Interpretation of the indentation size effect in vickers microhardness measurements-absolute hardness of materials, *Thin Solid Films*, 1989, 181 (1-2), 365-374.
120. G Zamfirova, A Dimitrova, Some methodological contributions to the Vickers microhardness technique, *Polymer Testing*, 2000, 19 (5), 533-542.
121. P.A.L. Fernandes, S. Schmidt, M. Zeiser, A. Fery. Mechanical properties of polymer gels with cross-linking gradient. *Soft Matter.*, 2010, 6 (15), 3455-3458.
122. J.J.E.Choi. Evaluation of surface roughness, hardness and elastic modulus of nanoparticle containing light-polymerized denture glaze materials. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.*, 2020, 103, 103601.
123. D.S. Kumar. Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP

- composites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.*, 2015, 75, 012012.
124. M. J. Shukla. A comparative study of the mechanical performance of Glass and Glass/Carbon hybrid polymer composites at different temperature environments. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.*, 2015, 75, 012002.
 125. Z. Ling, Y. Omura, N. Hori, T. Iwata, A. Takemura. In-situ chemical structure analysis of aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesive in post-cure process by using Fourier transform near infrared spectroscopy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2018, 81, 56-64,
 126. ISO 2813:2014 Paints and varnishes — Determination of gloss value at 20°, 60° and 85°: <https://www.iso.org/standard/56807.html> (skatīts 09.06.2018)
 127. ASTM international ASTM D523 - 14(2018) Standard Test Method for Specular Gloss. <https://www.astm.org/Standards/D523> (09.06.2018)
 128. ISO 2409:2013., Paints and varnishes — Cross-cut test, ISO standart, 2013: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:2409:ed-4:v1:en> (15.06.2020.)
 129. ISO 4624:2016., Paints and varnishes. Pull-off test for adhesion, ISO standards, 2016: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4624:ed-3:v1:en> (skatīts 15.06.2020.)
 130. International Commission On Illumination. Technical report. Colorimetry third edition. CIE 15.3:2004: http://cie.mogi.bme.hu/cie_arch/kee/div1/tc148.pdf (14.06.2018).
 131. B.W. Johnson, R. McIntyre. Analysis of test methods for UV durability polymer coatings., 1996, 27, 95-106.
 132. H. Eržnožnik, T. Razboršek, M.K. Gunde. Characterization of orange pigments in decorative outdoor coatings and their weather fastness. *Progrenn in Organic Coatings.*, 2016, 99, 47-54.
 133. S. Jose, A. Prakash, S. Laha, S. Natarajan, M.L. Reddy. Green coloured nano-pigments derived from Y 2 BaCuO 5 : NIR reflective coatings. *Dyes and Pigments.*, 2014, 107, 118-126.
 134. Z. Weixiu, Z. Qixin, Z. Haichang, Q. Xiaoning. One-coat epoxy coating development for the improvement of UV stability by DPP pigments. *Dyes and Pigments.*, 2018, 151, 157-164.
 135. B. Trzcinska, R. Kowalski, J. Zieba-Palus .Comparison of pigment content of paint samples using spectrometric methods. *Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, 2014, 130, 534-538.
 136. Q. Gao, X. Wu, Y. Fan. Solar spectral optical properties of rutile TiO 2 coated mica- titania pigments. *Dyes and Pigments.*, 2014, 109, 90-105.
 137. Wikimedia Commons Home Page. https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CIELAB_hue_angle.svg (20.06.2018).
 138. A. Ahrens. Guidance for the use of environmentally sound substances, Part I, Five steps for the evaluation of environmental risks, Federal Environmental Agency

- (Umweltbundesamt), Germany, 2003, 66.
139. K.T. Cho. Multicriteria decision methods: an attempt to evaluate and unify. *Mathematical and Computer Modelling.*, 2003, 37, 1099-1119.
 140. J. Simanovska. An ecodesign method for reducing the adverse effects of hazardous substances in the product lifecycle. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences.*, 2012, 49 (3), 57-69.
 141. D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science.*, 2007, 32, 352-418.
 142. P.Chouhan, T.R.Saini. Hydration of Nail Plate: A novel screening model for transungual drug permeation enhancers. *International Journal of Pharmaceutics.*, 2012, 436, 179-182.
 143. P. P. Shanbhag, U. Jani. Drug delivery through nails: Present and future. *New Horizons in Translational Medicine.*, 2017, 3, 252-263.
 144. S. Murdan, L. Kerai, B. Hossin. To what extent do in vitro tests correctly predict the in vivo residence of nail lacquers on the nail plate?. *Journal of Drug Delivery Science and Technology.*, 2015, 25, 23-28.
 145. L. Ferran, A. R. Ennos, M. Starkie, S. J. Eichhorn. Tensile and shear properties of fingernails as a function of a changing humidity environment. *Journal of Biomechanics.*, 2009, 42, 1230-1235.
 146. S. Murdan, C. Poojary, D. R. Patel, J. Fernandes. In vivo measurement of the surface energy of human fingernail plates, Department of Pharmaceutics. *UCL School of Pharmacy.*, 2010.
 147. ASV Food and Drug Association requirements:
<https://www.fda.gov/Cosmetics/default.htm> (28.02.2020)
 148. B. S. Mark, A.Pemberton. Risk Assessment of residual monomer migrating from acrylic polymers and causing Allergic Contact Dermatitis during normal handling and use. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.*, 2014, 69 (3), 467-475.
 149. J. Borak, C. Fields, L. S. Andrews, M. A. Pemberton. Methyl methacrylate and respiratory sensitization: A Critical review. *Critical Reviews in Toxicology.*, 2011, 41 (3), 230-268.
 150. ES Scientific Comitee on Consumer Safety (SCCS) Opinion on Trimethylbenzoyl diphenylphosphine oxide (TPO),(27.03.2014).
 151. M. Atai, L. Solhi, A. Nodehi, S. M. Mirabedini, K. Akbari. PMMA-grafted nanoclay as novel filler for dental adhesives. *Dental Materials.*, 2009, 25, 339-347.
 152. S. Ruttermann, S. Kruger, W. H. M. Raab, R. Janda. Polymerization shrinkage and hygroscopic expansion of contemporary posterior resin-based filling materials—A comparative study. *Journal of Dentistry.*, 35 (10), 806-813.
 153. Z. Liu, F. R. Jones, Y. Liu, B. Jiang. Adhesion of aqueous polyurethane adhesive to human hair. *International Journal of Adhesion and Adhesives.*, 2014, 48, 14-19.
 154. F. B. Leal, Giana S. Lima, F. M. Collares, S. M. Samuel, C. L. Petzhhold, E. Piva, F. A. Ogliari. Iodonium salt improves the dentin bonding performance in an

- experimental dental adhesive resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives.*, 2012, 38, 1-4.
155. P. E. Mazeran, M. F. Arvieu, M. Bigerelle, S. Delalande. Torsion delamination test, a new method to quantify the adhesion of coating: Application to car coatings. *Progress in Organic coatings.*, 2017, 110, 134-139.
 156. N. M. M. Ramos, M. L. Simoes, J. M. P. Q. Delgado, V. P. Freitas. Reliability of the pull-off test for in situ evaluation of adhesion strength. *Construction and Building Materials.*, 2012, 31, 86-93.
 157. A. Rudin, P. Choi. The elements of Polymer science & Engineering (third edition), 2013, 584.
 158. A. J. Marzocca, A. L. R. Garraza, M. A. Mansilla. Evaluation of the polymersolvent interaction parameter χ for the systems cured polybutadiene rubber and toluene. *Polymer Testing.*, 2010, 29, 119-126.
 159. Y. J. Park, D. H. Lim, H. J. Kim, D. S. Park, I. K. Sung. UV- and thermal-curing behaviors of dual curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers. *International Journal of Adhesion and Adhesives.*, 2009, 29, 710717.
 160. X. Gang. Photopolymerization and toughening performance in polypropylene of hyperbranched polyurethane acrylate. *European Polymer Journal.*, 2004, 40, 483-491.
 161. A.C. Jimenez- Vergara, J. Lewis, M. S. Hahn. An improved correlation to predict molecular weight between crosslinks based on equilibrium degree of swelling of hydrogel networks. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2017, 106 (3), 1339-1348.
 162. P. Flory, J. Rehner. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling" *J. Chem. Phys.* 1943. 11 (11): 521–526.
 163. L. B. Weisfeld, J. R. Little, W. E. Wolstenholme. Bonding in urethane elastomers. *Journal of Polymer Science*, 1962, 56 (164), 455-463.
 164. N. A. Peppas, J. Z. Hilt, A. Khademhosseini, R. Langer. Hydrogels in Biology and medicine: From Molecular Principles to Biotechnology. *Advanced Materials.*, 2006, 18, 1345-1360.
 165. J.G. Leprince, W. M. Palin, M. A. Hadis, J. Devaux, G. Leloup. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dental Materials.*, 2013, 29, 139-156.
 166. I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials.*, 2002, 23, 1819-1829.
 167. D. Kunwong, N. Sumanochitraporn, S. Kaewpirom. Curing behavior of a UV-curable coating based on urethane acrylate oligomer: the influence of reactive monomers. *Songklanakarin Journal of Science and Technology.*, 2011, 33 (2), 201-207.
 168. S. Tasic, B. Bozic, B. Dunjic. Synthesis of new hyperbranched urethane-acrylates and their evaluation in UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2004,

- 51, 321-328.
169. L. Feng, Z. Xingrong, L. Hongqiang, L. Xuejun, Z. Fuchun. Synthesis and properties of UV-curable polyurethane acrylates based on two different hydroxyethyl acrylates. *Journal of Central South University.*, 2013, 19, 911-917.
 170. F. Wang, Q. J. Hu, W. P. Tu. Study on microstructure of UV-curable polyurethane acrylate films. *Progress in Organic Coatings.* 2008, 62, 245-250.
 171. W. H. Lua, W. J. Xua, J. M. Wu, X. Zhoua. Synthesis of dendritic poly(urethane acrylate) used for UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 2006, 56, 252-255.
 172. A. J. Marzocca, A. L. R. Garraza, M. A. Mansilla. Evaluation of the polymersolvent interaction parameter χ for the systems cured polybutadiene rubber and toluene. *Polymer Testing.*, 2010, 29, 119-126.
 173. A. Charlesby. Elastic modulus formulae for a crosslinked network. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation, Part C. Radiation Physics and Chemistry.*, 1992, 40, 117-120.
 174. A. Charlesby, N. H. Hancock. The Effect of Cross-Linking on the Elastic Modulus of Polythene. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1953, 218 (1133) 245-255.
 175. A. Charlesby. Atomic Radiation and Polymers: International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials, Elsevier, 2016, 570
 176. R. Anastasio, UV-cured polymer networks: from processing to properties, Technische Universiteit Eindhoven, 2019, 151.
 177. Zwanenburg R.C.W. How to formulate UV-curing coatings:
<http://www.sartomereurope.com/ECS/Sartomer%20-%200903how%20to%20formulate%20UV%20curable%20plastic%20coatings.pdf>
(14.06.2013)
 178. Z. Grigale-Sorocina, M. Kalnins, J. Simanovska, E. Vindedze, I. Birks, E. Brazdauska. Effect of Additives on UV-activated Urethane Acrylate Polymerization Composite Coatings. *Materials Science.*, 2016, 22, 54-59.
 179. Z. Grigale-Sorocina, R. Pilipavica, I. Birks .Spectrophotometric Evaluation of Urethane Acrylate Based Pigment Colour Stability. *SOJ Materials Science and Engineering.*, 2019, 6 (1), 1-4.
 180. S. Jose, A. Prakash, S. Laha, S. Natarajan, M. L. Reddy. Green coloured nanoparticles derived from Y 2 BaCuO 5 : NIR reflective coatings. *Dyes and Pigments.*, 2014, 107, 118-126.
 181. Z. Weixiu, Z. Qixin, Z. Haichang, Q. Xiaoning. One-coat epoxy coating development for the improvement of UV stability by DPP pigments. *Dyes and Pigments.*, 2018, 151, 157-164.
 182. Q. Gao, X. Wu, Y. Fan. Solar spectral optical properties of rutile TiO 2 coated mica- titania pigments. *Dyes and Pigments.*, 2014, 109, 90-95.
 183. Z. Grigale-Sorocina, M. Kalnins, J. Simanovska, E. Vindedze, I. Birks , E.

- Brazdauska. Additives in UV-activated urethane acrylate polymerization composite coatings. *Proceeding of the Estonian Academy of Sciences. Chemistry.*, 2015, 64, 88-93.
184. B. W. Johnson, R. McIntyre. Analysis of test methods for UV durability polymer coatings. *Progress in Organic Coatings.*, 1996, 27, 95-106.
 185. Z. Grigale-Sorocina, R. Pilipavica, I. Birks. Spectrophotometric Evaluation of Urethane Acrylate Based Pigment Colour Stability. *SOJ Materials Science and Engineering.*, 2018, 6 (1), 1-4.
 186. S. Jose, A. Prakash, S. Laha, S. Natarajan, M. L. Reddy. Green coloured nano-pigments derived from Y 2 BaCuO 5 : NIR reflective coatings. *Dyes Pigment.*, 2014, 107, 118-126.
 187. Z. Weixiu, Z. Qixin, Z. Haichang, Q. Xiaoning. One-coat epoxy coating development for the improvement of UV stability by DPP pigments. *Dyes Pigment.*, 2018, 151, 157-164.
 188. P. Berdahl, H. Akbari, R. Levinson, W.A. Miller. Weathering of roofing materials - an overview. *Construction and Building Materials.*, 2008, 22, 423-433.
 189. Z. Grigale-Sorocina, R. Pilipavica, I. Birks. Spectrophotometric Evaluation of Pigmented Urethane Acrylate Colour Stability. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.*, 2019, 660, 012058.
 190. V. Janostik, V. Senkerik, K. Jelinkova. Effect of pigment concentration on mechanical properties and on color stability of polycarbonate. *WSEAS Transactions on Environment and Development.*, 2017, 13, 487-494.
 191. https://en.wikipedia.org/wiki/Naphthol_Red (11.08.2020).
 192. <https://cosmetics.specialchem.com/inci/ci-15865> (11.08.2020).
 193. R. Anastasio. UV-cured polymer networks: from processing to properties. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven. 2019.
 194. M. Kalniņš. Virsmas un robežprocesi, lekciju konspekts, RTU, 2018.
 195. Young T. An essay of the Cohesion of Fluids, Philos. Transaction of The Royal Society of London, 95, 1805, 65 -87
 196. Surface Science: An Introduction Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A., Zotov, A.V., Katayama, M. 2003. Springer, 415 p.
 197. Adhesion and Adhesives. A. Kinloch. 2012 Springer 442 p.

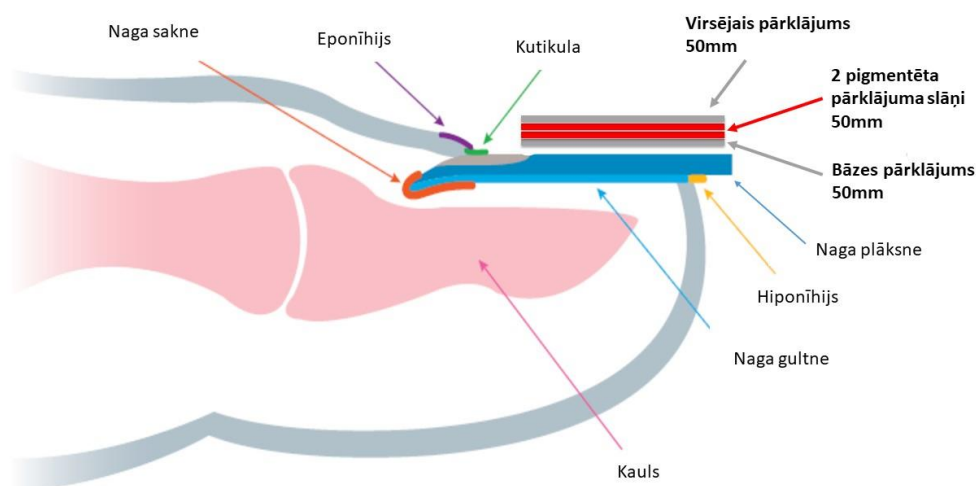
PIELIKUMI

PĀRKLĀJUMU ADHĒZIJAS SAISTĪBAS TESTI UZ DABĪGAJIEM NAGIEM

Metode

Pētījumam izmantoti pārklājumi – izstrādātās pārklājumu formulas, ko par vislabākajiem atzinuši manikīra meistari.

Uz dabīgā naga pārklājums tiek klāts četrās kārtās: bāzes jeb pamata kompozīcija, divi pigmentētās kompozīcijas slāņi un pēdējais virsējās kompozīcijas slānis. Katra slāņa vidējais pārklājuma biezums, kas klāts ar otu ir vidēji 50 μm (20 - 70 μm). Kopējais pārklājuma biezums uz dabīgā naga ir vidēji 200 μm (120 – 240 μm) (P.1.1. att.)



P.1.1.att. Pārklājumi uz dabīgā naga [13]

Raksturojot pārklājuma adhēzijas saistību ar dabīgo nagu, izvēlēti 3 pārklājuma noturības kritēriji:

1. laiks, kad parādās pirmais defekts t_D (kā defekts tiek uzskatīts robs vai nodrupusi mala, kuras $D > 0,5 \text{ mm}$);
2. funkcionēšanas laiks t_F (laiks kamēr defektu skaits ($D > 0,5 \text{ mm}$) < 5 gab);
3. defektu ($D > 0,5 \text{ mm}$) skaits noņemšanas brīdī D_N .

Novērtējums apkopots izmantojot datus, kas iegūti 15 dienu laikā, piesaistot Latvijas vadošos meistarus (no *SIA Kote*) un 15 brīvprātīgos, kas piedalījušies kā modeļi.

Katram brīvprātīgajam ik caur vienu nagu tika uzklātas 2 dažādas formulas (laboratorijā izstrādātā un tirgus līdera formula). Kompozīciju izcelsme netika atklāta.

Šī metode nodrošināja katrām 2 formulām vienu un to pašu substrāta stāvokli (naga stiprību) un tādas pašas abrazīvās darbības 15 dienu periodā.

Gan pārklājuma uzklāšanā, gan tā noņemšanā tika ievērotas sekojošas darbības un to secība:

Pārklājuma uzklāšana:

1. Nomazgātas, dezinficētas modeļa rokas;
2. Noņemta jebkāda iepriekš esoša nagu laka;
3. Novīlēti nagi, piešķirot vēlamo formu;
4. Sausais manikīrs;
5. Ar mīkstu vīli saudzīgi novīlēts naga virskārtas spīdums;
6. Ar birstīti notīrīti naga virskārtas „putekļi”;
7. Naga virsma notīrīta ar izopropilspirta šķīdumu, lai atbrīvotu dabīgo nagu no mitruma un taukiem;
8. Uzklāta plāna bāzes kārtā uz četriem vienas rokas nagiem, nožāvēta UV lampā 30 sekundes. Tas atkārtots otras rokas četriem nagiem, pēc tam abiem īkšķiem;
9. Vīrs bāzes, uzklāta plāna krāsas kārtā uz četriem vienas rokas nagiem, nožāvēta UV lampā 30 sekundes. Tas atkārtots otras rokas četriem nagiem, pēc tam abiem īkšķiem;
10. Ievērojot tādu pat tehniku, uzklāta otra krāsas kārtā;
11. Vīrs divām krāsas kārtām, uzklāta plāna visrējā pārklājuma kārtā, ievērojot analoģu tehniku;
12. Ar vati samitrinātu šķīdinātāju notīrīts skābekļa oksidācijas slānis no visiem nagiem;
13. Nomazgātas modeļa rokas.

Pārklājuma noņemšana:

1. Nomazgātas, dezinficētas modeļa rokas;
2. Uz naga uzklāta acetonā samitrināta vate;
3. Nags ar vati ietīts folijā un atstāts uz 10 minūtēm;
4. Izmantojot metāla panadžu bīdītāju, atbrīvo nagu no palikušās laka.

Katrs meistars pēc testa izpildes aizpildīja testa novērtējuma anketu (P.1.2.att.).

Modeļu Testu Lapa

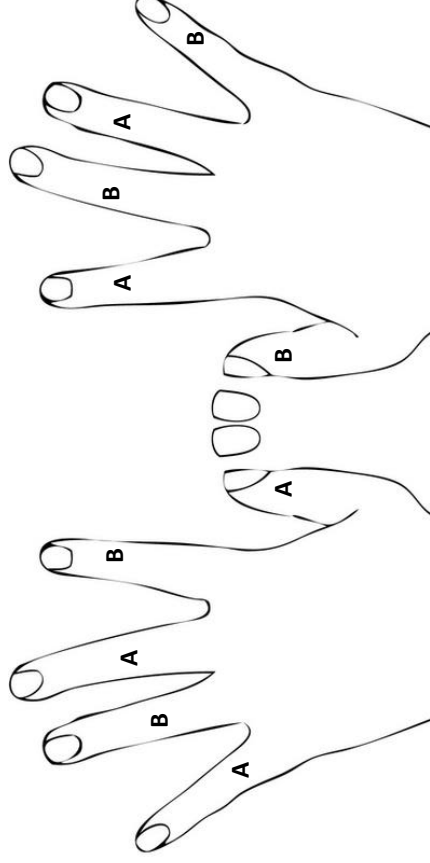
Modelis:

Nagu stāvoklis:

Tests:

Datums:

Meistars:



Formula A /

Formula B /

Uzklāšana (apmierina, neapmierina)

Konsistence (apmierina, neapmierina)

Meistara izvēle klājot

Laiks līdz pirmajam defektam, dienas

Funkcionēšanas laiks, dienas

Defektu skaits pirms noņemšanas, gab

Noņemšana

(vai pēc 10 min acetona pārklājuma nonāk nost > 65%)

Meistara izvēle pēc noņemšanas

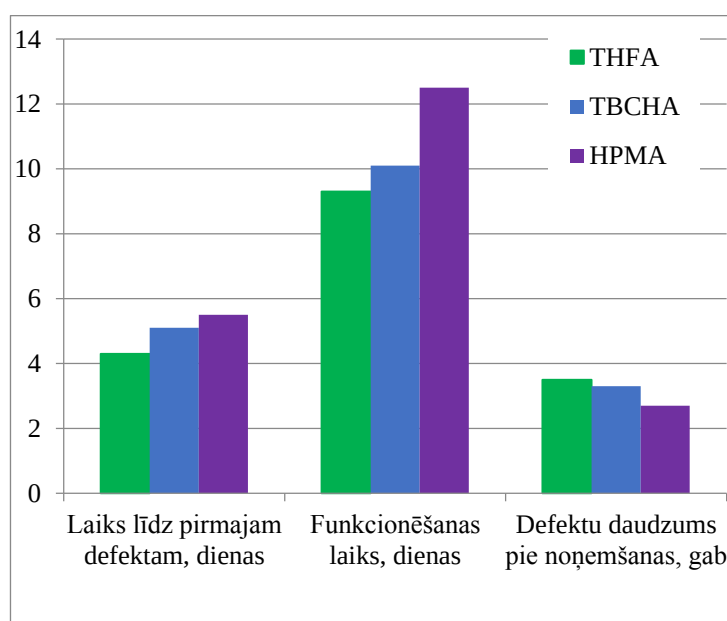
P.1.2. att. Pārklājumu novērtējuma lapa atklātā lauka testos

Pārklājumu adhēzijas saistība noteikta uz dabīgajiem nagiem *in-vivo* testos 3 dažādām kompozīcijām un iegūtie rezultāti apkopoti P.1.1. tabulā un P.1.3. attēlā.

P.1.1. tabula

In-vivo un *in-vitro* adhēzijas testu rezultātu salīdzinājums sistēmām ar 3 dažādiem sekundārajiem KM

Kompozīcijas Nr.	Sekundārais KM	<i>In-vitro</i> adhēzijas testu rezultāti		<i>In-vivo</i> adhēzijas testu rezultāti		
		A_S , MPa	t_A , min	t_D , d	t_F , d	D_N , gab
K62	THFA	1.7	6	4.3	9.3	3.5
K63	TBCHA	2.1	7	5.1	10.1	3.3
K64	HPMA	2.7	8	5.5	12.5	2.7



P.1.3. att. Monomēru ietekme uz pārklājuma *In-vivo* adhēzijas testu rezultātiem

Rezultāti liecina, ka sastāvam ar sekundāro komonomēru HPMA bija visilgākais funkcionēšanas laiks t_F , un arī pirmais defekts parādījās vēlāk nekā pārējiem pārklājumiem. Tikai noņemto defektu skaits D_N bija gandrīz tāds pats kā pārējām kompozīcijām. Attiecībā uz funkcionēšanas ilgumu t_F , komonomērus var sadalīt no īsākā funkcionēšanas laika (9.3 dienas) līdz garākajam (12.5 dienas): THFA < TBCHA < HPMA.

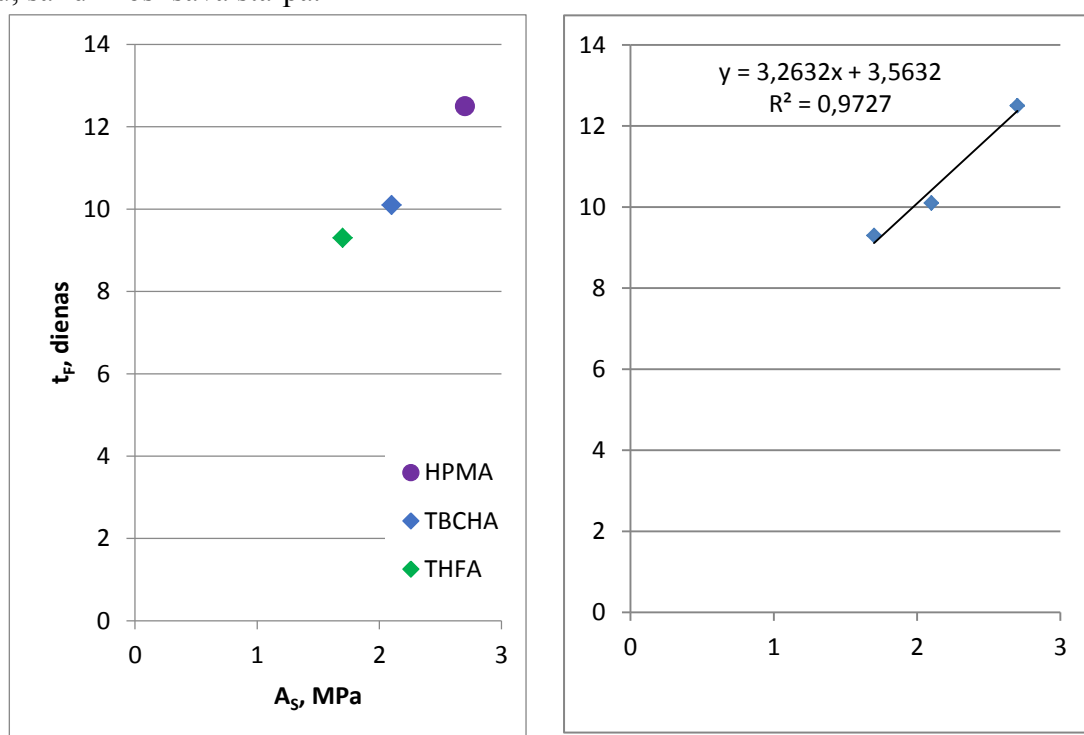
Pārklājumi, kas saturēja HPMA, ar visām 3 testētajām metodēm uzrādīja visspēcīgāko adhēzijas stiprību A_S pret visiem izvēlētajiem substrātiem (stikla plāksnes testos nosakot t_A dažādos šķīdinātājos; stikla plāksnes, nosakot A_S *pul-off* testos adhēzijas saistības novērtēšanai, un uz dabīgā naga virsmas, kas tika izmantota *in-vivo* adhēzijas testos).

Šī kompozītsistēma būtu izmantojama turpmākajiem pētījumiem bāzes (pamatslāņa) pārklājumiem, kur jānodrošina spēcīga adhēzija ar dabīgo nagu (adhēzijas stiprums > 2.0 MPa).

Pētot izmantoto metožu pielietošanas iespējas turpmākajiem laboratorijas pētījumiem, skatīta šo metožu korelācija savā starpā.

Izmantojot *pull-off* adhēzijas saistības novērtēšanas metodi, rezultātus var atkārtot un salīdzināt ar *in-vivo* testu rezultātiem. Pateicoties salīdzināmiem rezultātiem un iespējai rezultātus iegūt salīdzinoši īsā laikā (2h, salīdzinot ar *in-vivo* testiem, kas ilgst līdz 15 dienām), šī atzīta par noderīgu metodi adhēzijas saistības noteikšanai.

Tika konstatēta perfekta korelācija starp *in-vivo* funkcionalitātes laiku un adhēzijas saistību, kas noteikts ar *pull-off* metodi (P.1.4. att.). *Pull-off* adhēzijas testu metode varētu pareizi prognozēt šajā pētījumā izmantoto triju nagu pārklājumu *in-vivo* funkcionēšanas laiku, salīdzinoši savā starpā.



P.1.4.att. *In-vivo* pārklājumu funkcionēšanas laika un adhēzijas saistības rezultātu korelācija

Iepriekšējie pētījumi no citiem autoriem parādīja, ka divu adhēzijas metožu (manuāla vai tekstūras analizatora) rezultāti nav savstarpēji saistīti ar *in-vivo* pētījumiem [144, 146]. No pētījuma, kurā izmantotas četras lakas, to jutība pret ūdeni bija svarīgākais faktors, kas ietekmēja nagu laku *in-vivo* funkcionēšanas laiku [144, 146].

Tas parāda, ka pētījumos atrastā *pull-off* adhēzijas saistības noteikšanas metode nav vienīgā, kas var paredzēt pārklājumu reālo funkcionēšanas laiku. Taču salīdzinošiem pētījumiem *pull-off* testu metode ir vispiemērotākā jaunu pārklājumu izpētē un attīstībā.

NAGU PĀRKLĀJUMU SASTĀVU SALĪDZINĀJUMS SAISTĪBĀ AR TO FUNKCIONALITĀTI UN IETEKMI UZ CILVĒKU VESELĪBU

Tā kā sabiedrība arvien vairāk interesējas par produktiem, ko lieto, un tajos ieejošajām komponentēm, svarīgi ir salīdzināt šo produktu ķīmisko sastāvu un izejvielu kairinājuma risku uz cilvēka veselību.

Metode, kas ļauj izvērtēt produkta produktu sistēmas ietekmi uz vidi un cilvēka veselību visā tās dzīves ciklā ir ekodizains. Tā ir pieeja, kas paredz samazināt ietekmi uz vidi un cilvēka veselību jau produkta izstrādes posmā visā produkta dzīves ciklā [138, 139, 140].

Lai uzņēmums samazinātu kāda produkta nevēlamo ietekmi uz vidi vai veselību tā dzīves ciklā, ir jānovērtē tā ietekme visos dzīves cikla posmos.

Visprecīzākā metode šim mērķim ir dzīves cikla analīze, kas ir ļoti detalizēta un laiktīlīgā metode, tāpēc ne vienmēr piemērota produktu izstrādes laikā, kad daudzi dati par produkta ietekmi nemaz nav pieejami, kā arī tā ir pārāk dārga nelieliem un vidējiem uzņēmumiem. Tāpēc jāizmanto ekodizaina metodes, kas īsteno dzīves cikla pieeju, bet neprasa tik detalizētu analīzi. Turklāt svarīgi ir vērtēt ne tikai produktu, bet gan visu produktu sistēmu kopumā.

Tika salīdzināti trīs pārklājumu veidi:

1. Polimēru šķīdums (nozarē pazīstamas kā nagu lakas);
2. Lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas saturošu bifunkcionālu monomēru savstarpējs šķīdums (nozarē pazīstami kā gēla vai akrila nagu pārklājumi);
3. UV aktivācijas ceļā polimerizēties spējīgu bifunkcionālu vai vairāk funkcionālu monomēru savstarpējs šķīdums (nozarē pazīstamas kā gēla lakas, želejlakas).

Metode

Ekodizaina metodes elements ir kritēriju sistēma, kas veidota kā sijāšanas un prioritizēšanas veida metode, izmantojot daudzkritēriju lēmumu pieņemšanas metodēm raksturīgās sistemātiskās pieejas, kuru raksturo vairāki elementi [140].

Līdztekus pašam produktam kā svarīgs dzīves cikla posms jāņem vērā ir funkcionalitāti zaudējušā pārklājuma noņemšana, apstrādājot to ar acetonā mērcētu kokvilnas tamponu.

Visi pētītie nagu pārklājumi satur arī ūdens videi toksiskas vielas, bet, atbilstoši to izmantošanas veidam, un ievērojot piesardzības pasākumus, to nokļūšana ūdens vidē ir faktiski neiespējama, tāpēc šis jautājums netika tālāk pētīts.

Produktu sistēmas izvērtēšanas kritēriju sistēmas izveidei formulējām mērķus:

1. nodrošināt pēc iespējas lielāku funkcionēšanas laiku (funkcionēšanas laiks);
2. samazināt ļoti toksisku vielu izmantošanu (ne-toksiskums);
3. samazināt fosilo naftas resursu izmantošanu (atjaunojamie resursi);
4. samazināt strādājošo saskarsmi ar acetonu, ko izmanto pārklājuma noņemšanai (acetona iztvaikošana);

5. samazināt patērētāju saskarsmi ar šķīdinātāju (nagu virsmas saskarsme ar acetonu).

Tālāk atlasīti 5 kritēriji mērķu sasniegšanai:

1. Funkcionēšanas laiks t_F , dienas;
2. Ne-toksiskums NT, absolūtās vienībās;
3. Atjaunojamo resursu saturs nagu pārklājuma sastāvā AR, %;
4. Acetona daudzuma izmantošanas samazinājums m_A , g;
5. Samazinājums nagu virsmas saskarsmes laikam ar acetonu t_A , min.

Lai raksturotu katru kritēriju, tie tika sadalīti piecās ietekmes pakāpēs no labākā scenārija līdz sliktākajam. Kritēriju vērtības produktu sistēmas novērtēšanai dotas P.2.1. tabulā.

P.2.1. tabula

Kritēriju vērtības produkta sistēmas novērtēšanai

Kritērija vērtība	Izmantotā acetona daudzums viena manikīra laikā	Funkcionēšanas laiks	Atjaunojamo resursu saturs	Nagu virsmas saskarsmes laiks ar acetonu, ņemot pārklājumu
	m_A , g	t_F , dienas	AR, %	t_A , min
5	<0,5	> 20	>50	<5
4	0,5-1	15-20	25-50	5-10
3	1-2,5	10-15	10-25	10-15
2	2,5-5	5-10	5-10	15-20
1	> 5	1-5	<5	>20

Ne-toksiskumu novērtēja, modificējot iepriekš citos pētījumos izmantotās rangu tabulas (P.2.2. tab.) [140].

P.2.2. tabula

Ne-toksiskuma kritērija vērtība atkarībā no vielas koncentrācijas produktā

Bīstamības raksturojums	Bīstamības apzīmējumi	Kritērija vērtība atkarībā no koncentrācijas, masas %		
		> 0.1	> 1	> 10
Ne klasificētas		5	5	5
Sensibilizējošs (āda), 2. kat. specifisks mērķa orgānu sistēmisks toksiskums (STOST)	H300, H301, H302, H310 H311, H312, H330, H331 H332, H314, H315, H318 H319, H335, H336, H304	4	4	3
Sensibilizējošs (ieelpojot), 1. kat. specifisks	H 317, H373	4	3	2

mērķa orgānu sistēmiskais toksiskums (STOST)				
3. kat. endokrīno sistēmu ārdošās vielas (EDS), 2. kat. kancerogēnas, mutagēnas, repr. sistēmai toksiskas vielas (CMR)	H334, H372	3	2	1
Īpašas bažas izraisošas vielas, 1. un 2. kat. endokrīno sistēmu ārdošās vielas (EDS), 1. kat. kancerogēnas, mutagēnas, reproduktīvajai sistēmai toksiskas vielas	EDS cat. 3, H341, H351, H361, H362	2	1	1
EDS cat 1,2, CMR cat 1	EDS cat 1., 2., H 340, H 350, H360	1	1	1
Videi toksiskas vielas; var būt kaitīgas vielas ūdens videi ilgtermiņā	H400; H413	4	4	3
Kaitīgas vielas ūdens videi ilgtermiņā	H412	4	3	2
Toksiskas vielas ūdens videi ilgtermiņā	H411	3	2	1
Ļoti toksiskas vielas ūdens videi ilgtermiņā	H410	2	1	1
Noturīgas, bioakumulatīvas, toksiskas vielas, ļoti noturīgas un ļoti biakumulatīvas vielas, īpašas bažas izraisošas vielas (atbilstoši REACH kritērijiem)	PBT, vPvB	1	1	1

*Vēlams -5, Nevēlams - 1

Katras izejvielas kritērijs reizināts ar koncentrāciju un kopā aprēķinātā kritēriju summa raksturoja pārklājuma ne-toksiskumu.

Atjaunojamais resurss novērtēja, izmantojot informāciju par produktu sastāvu.

Adhēziju pret dabīgo nagu novērtēja ar laboratorijā izstrādātu metodi, kur novērtēts funkcionēšanas laiks t_F (laiks kamēr defektu skaits ($D > 0,5 \text{ mm}$) < 5 gab).

Pētāmo pārklājumu sastāvi

Pētījumā tika iekļauti trīs pārklājumi (bāzes kompozīcijas), kuru sastāvs dots P.2.3., P.2.4. P.2.5. un P.2.6. tabulās.

P.2.3. tabula

Polimēru šķīduma sastāvdaļu bīstamības pārskats

Sastāvdaļas funkcija	Nosaukums	CAS Nr.	Ražotāja klasifikācija	Konc., masas %
Šķīdinātājs	Acetons	141-78-6	H225, H319, H336	25-50
Plēves veidotājs	Celulozes acetāta butirāts	9004-36-8	Nav klasificēts	15-25
Šķīdinātājs	Butilacetāts	123-86-4	H226, H336	10-25
Šķīdinātājs	Izopropilspirts	67-63-0	H225, H319, H336	10-25
Plastifikators	Acetiltributylcitrāts	77-90-7	Nav klasificēts	1-5
Plēves veidotājs	Poliesterā sveķu šķīdums	28407-73-0	Nav klasificēts	0,1-1

Sastāvdaļas funkcija	Nosaukums	CAS Nr.	Ražotāja klasifikācija	Konc., masas %
	butilacetātā			
Plēves veidotājs	Akrilāta kopolimērs butilacetātā un etilacetātā	25133-97-5 / 25035-69-2 / 25212-88-8	Nav klasificēts	0,1-1
Viskozitātes kontrolētājs	Hidroksietilacrilāts / IPDI/ PPG-15 glicerilēteris	73297-29-7	H319	0,1-1
Plastifikators	Dibenzoāts	68052-23-3	Nav klasificēts	0,1-1
Plēves veidotājs	Lucirin_TPOL	84434-11-7	H317, H411	0,1-1
Šķīdinātājs	Poliesteru sveķu šķīdums butilacetātā	71-36-3	H226 , H302, H315, H318, H335, H336	0,001-0,1

* Tabulā norāda klasifikāciju, ko izmantojuši lielākā daļa vielas reģistrētāju, iekavās norādītas citas piešķirtās klasifikācijas, kuru izmantojuši vismaz 1/10 daļa attiecīgās vielas reģistrētāju.

P.2.4. tabula

Lineāra polimēra un kopolimerizēties spējīgas grupas saturošu bifunkcinālu monomēru savstarpēja šķīduma sastāvdaļu bīstamības pārskats

Sastāvdaļas funkcija	Nosaukums	CAS Nr.	Ražotāja klasifikācija	Konc., masas %
Plēves veidotājs	Uretāna dimetakrilāts	72869-86-4	H317	60-70
Plēves veidotājs	Tetrahidrofurfuril metakrilāts	2455-24-5	H315, H319, H335	20-30
Fotoiniciators	Etiltrimetilbenzoin fenilfosfināts	84434-11-7	Nav klasificēts	1-5
Piedeva, viskozitātes kontrolei	Silika	7631-86-9 / 112945-52-5 / 60676-86-0	H315, H319, H335	1-5
Monomēru stabilizators	BHT	128-37-0	Nav klasificēts	< 1

* Tabulā norāda klasifikāciju, ko izmantojuši lielākā daļa vielas reģistrētāju, iekavās norādītas citas piešķirtās klasifikācijas, kuru izmantojuši vismaz 1/10 daļa attiecīgās vielas reģistrētāju.

UV aktivācijas ceļā polimerizēties spējīgu bifunkcionālu vai vairāk funkcionālu monomēru savstarpēja šķīduma sastāvdaļu bīstamības pārskats

Sastāvdaļas funkcija	Nosaukums	CAS Nr.	Ražotāja klasifikācija	Konc., masas %
Plēves veidotājs	Uretāna dimetakrilāts	72869-86-4	H317	61,2
Monomērs	Hidroksipropilmetakrilāts	27813-02-1	H315, H319, H317, H340, H350, H335	25
Monomērs	Etilēnglikoldimetakrilāts	97-90-5	H315, H317	10
Plēves veidotājs	Celulozes acetāta butirāts	9004-36-8	Nav klasificēts	2
Piedeva, viskozitātes kontrolei	Silika	7631-86-9 / 112945-52-5 / 60676-86-0	H315, H319, H335	1
Fotoiniciators	Etiltrimetilbenzoiļfenilfosfīnāts	84434-11-7	Nav klasificēts	0,8

* Tabulā norāda klasifikāciju, ko izmantojuši lielākā daļa vielas reģistrētāju, iekavās norādītas citas piešķirtās klasifikācijas, kuru izmantojuši vismaz 1/10 daļa attiecīgās vielas reģistrētāju.

Rezultāti

Testēti 3 pārklājumu veidi, kur katrs no tiem atšķīrās gan ar uzklāšanas tehnoloģiju, gan ar sastāvu.

Visiem trim pārklājumiem neatkarīgs eksperts veica drošības novērtējumu atbilstoši Kosmētikas regulas prasībām un secināja, ka visi produkti ir droši atbilstoši paredzētajai izmantošanai kosmētikā, ievērojot piesardzības pasākumus.

Turpmāk noteikti pārklājumu raksturlielumi. Pārklājumu funkcionēšanas laiks novērtēts manikīra meistara uzraudzībā un dati no 15 brīvprātīgajiem apkopoti P.2.6. tabulā.

Patērētāja un manikīra meistara saskarsme ar acetonu novērtēta manikīra meistara uzraudzībā un dati no 15 brīvprātīgajiem apkopoti P.2.7. tabulā.

P.2.6. tabula

Adhēzijas stiprība pārklājumiem uz dabīgajiem nagiem

Pārklājums	Funkcionēšanas laiks (dienās)	Novērtējums	Nepieciešamais manikīru daudzums 30 dienām
1. pārklājums	3-5	1	6
2. pārklājums	20-30	5	1
3. pārklājums	10-14	3	2

P.2.7. tabula

Patērētāja un manikīra meistara saskarsme ar acetonu

Pārklājums.	Nepieciešamais manikīru daudzums 30 dienām	Naga virsmas saskare ar acetona mērcētu kokvilnas tamponu			Izmantotā acetona daudzums				
		Laiks 1 manikīram, min	Kopējais laiks, min	Vērtējums	Kokvilnas tamponu daudzums viena manikīra noņemšanai	Kokvilnas tamponu daudzums kopā	Izmantotā acetona daudzums g,	Iztvaikotā acetona daudzums g,	Vērtējums
1.	6	0,5	3	5	2	8	3,8	0,6	4
2.	1	30	30	1	10	10	9,7	4	2
3.	2	10	20	2	3	6	5,8	1,6	3

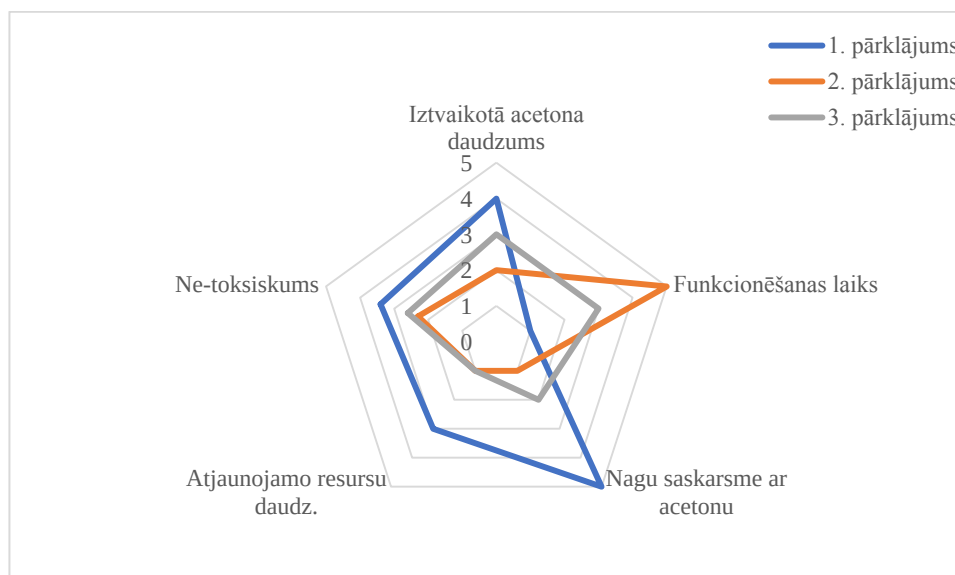
*Viens kokvilnas tampons uzsūc vidēji 0,97 g acetona, iztvaikošanas ātrums: pēc trim minūtēm 16,5 %, pēc 5 minūtēm – 26,8 %, pēc 10 minūtēm – 41,2 % acetona ir iztvaikojuši.

Salīdzinot visus trīs produktus, katram no tiem ir savas stiprās puses un vājās puses. Otrajam pārklājumam ir ievērojami lielāka noturība, bet pārējo kritēriju vērtības ir ievērojami mazākas. Visi pārklājumu izvēlētie raksturojošie parametri apkopoti P.2.8. tabulā un P.2.1. attēlā.

P.2.8. tabula

Pārklājumu novērtējums pēc 5 kritērijiem

Pārklājums	Funkcionēšanas laiks	Nagu saskarsme ar acetonu	Iztvaikotā acetona daudzums	Atjaunojamo resursu daudz.	Ne-toksiskums
1	1	5	4	3	3,4
2	5	1	2	1	2,3
3	3	2	3	1	2,6



P.2.1.att. Trīs pārklājuma sistēmu salīdzinājums izmantojot ekodizaina metodi (vēlamais mērķis ir 5, nevēlamais 1)

Ja pieņem, ka klients vēlas 30 dienas ilgu nagu pārklājumu, ko garantē otrais pārklājums, tad viņš atkārtos manikīru ar pirmo pārklājumu 6 reizes, bet manikīru ar trešo pārklājumu 2 reizes. Izmantojot konkrēto pārklājumu novērtējuma metodi un izvēlētos mērķus otrais pārklājums ir vissliktākais variants, skatoties no cilvēka veselības riska un vides riska faktoriem.

Otrais un trešais pārklājums satur sensibilizējošu vielu (klasifikācija H317) vairāk kā 50%, tāpēc pārklājumu izmantošanas drošība tika pārbaudīta ar plāksteru testu (*Patch Test*) [138] uz 20 brīvprātīgajiem, un secināts, ka produkts ir lietošanai drošs, tomēr jāinformē klienti, ka, parādoties nevēlamam simptomiem, kas liecina par ādas sensibilizāciju, produkta izmantošana ir jāpārtrauc.

Visi pārklājuma veidi satur izejvielas, kuras tiek apzīmētas ar bīstamības novērtējuma frāzēm, tāpēc pārklājumu lietošana uz dabīgajiem nagiem jālieto apdomīgi un vēlams profesionāla meistara izpildījumā.